



Etude des évolutions microstructurales sous irradiation de l'alliage d'aluminium 6061-T6

Camille Flament

► To cite this version:

Camille Flament. Etude des évolutions microstructurales sous irradiation de l'alliage d'aluminium 6061-T6. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI074 . tel-01266849

HAL Id: tel-01266849

<https://theses.hal.science/tel-01266849>

Submitted on 3 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie (2MGE)**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Camille FLAMENT

Thèse dirigée par **Alexis DESCHAMPS** et
codirigée par **Jérôme GARNIER** et **Joël RIBIS**

préparée au sein du **Laboratoire d'étude du Comportement
Mécanique des Matériaux (CEA)**
dans l'**École Doctorale Ingénierie, Matériaux, Mécanique,
Énergétique, Environnement, Procédés, Production (I-MEP2)**

Etude des évolutions microstructurales sous irradiation de l'alliage d'aluminium 6061-T6

Thèse soutenue publiquement le **01 décembre 2015**,
devant le jury composé de :

M. Alexis DESCHAMPS

Professeur à l'INP de Grenoble, Directeur

Mme. Myriam DUMONT

Maître de conférences à l'Université Aix-Marseille, Rapporteur

M. Thierry EPICIER

Directeur de recherche au CNRS, Président

M. Jérôme GARNIER

Ingénieur de recherche au CEA, Co-encadrant

M. Alexandre LEGRIS

Professeur à l'Université Lille 1, Rapporteur

M. Joël RIBIS

Ingénieur de recherche au CEA, Co-encadrant



Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA) du Département des Matériaux pour le Nucléaire du CEA Saclay (DMN). Je souhaite donc tout d'abord remercier Messieurs Philippe Chapelot et Pascal Yvon de m'avoir accueillie respectivement au SRMA et DMN. Je remercie également Madame Laetitia Nicolas, ex-chef du Laboratoire d'étude du Comportement Mécanique des Matériaux qui fut mon laboratoire de rattachement et Monsieur Jean-Luc Béchade, ex-chef du Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux (dorénavant chef du Service de Recherche de Métallurgie Physique) au sein duquel j'ai pu m'installer et utiliser les différents outils de caractérisation.

Je tiens à remercier Monsieur Thierry Epicier, directeur de recherches à l'INSA de Lyon, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi que Monsieur Alexandre Legris, professeur de l'Université Lille 1 et Madame Myriam Dumont, maître de conférences à l'Université d'Aix Marseille d'avoir accepté d'évaluer ce travail en qualité de rapporteurs.

Je suis extrêmement reconnaissante envers Monsieur Alexis Deschamps, professeur à l'Université Grenoble-Alpes, d'avoir accepté de diriger la thèse. Toujours disponible pour répondre à mes interrogations, son regard aiguisé et ses conseils ont permis de tirer à chaque fois le meilleur profit des résultats. Je souhaite également exprimer ma gratitude à mes encadrants Jérôme Garnier et Joël Ribis, ingénieurs de recherche au SRMA. Sans leur soutien, leur implication, leur confiance et leur enthousiasme ce travail de thèse n'aurait pu aboutir. J'ai beaucoup appris au cours de nos discussions tant sur le monde de l'irradiation que sur le métier de chercheur.

Je tiens également à remercier Bruno Maugard, chef du projet MTRH, pour l'intérêt qu'il a porté à mes résultats expérimentaux tout au long de la thèse.

Je remercie l'ensemble des chercheurs et techniciens du SRMA pour leur aide et plus particulièrement Jean Henry, Thierry Vandenberghe et Justine Roubaud pour les irradiations in-situ au THT ; Benoît Arnal pour la préparation des pointes SAT au FIB ; Alexandra Renault et Sylvie Doriot en charge des Microscopes Electroniques en Transmission ; Karl Buchanan et France Dalle pour leur contribution dans le dépouillement des données SAT ; Elodie Rouesne pour les essais EBSD. Je tiens à remercier chaleureusement tous les permanents et non permanents du LA2M qui ont rendu l'atmosphère de travail très agréable.

Ce travail de thèse a fait l'objet de nombreuses collaborations. Je tiens donc à remercier le SRMP-Jannus Saclay et plus particulièrement Yves Serruys, Frédéric Leprêtre, Eric Bordas et Hervé Martin pour les irradiations aux ions *ex-situ* ; le CSNSM-Jannus Orsay et plus particulièrement Aurélie Gentils, Cédric Baumier et Odile Kaïtasov pour la réalisation des irradiations *in-situ* ; Sylvie Poissonnet pour les essais de nano-indentation sur lames minces au DMN/SRMP ; Annabelle Lopez et Kimberly Colas pour les analyses en Sonde Atomique au DMN/SEMI ; Dominique Mangelinck et Marion Descoins pour les analyses en Sonde Atomique à l'IM2NP Marseille ; Patricia Donnadiou pour ses précieux conseils en Microscopie Electronique en Transmission ; Frédéric De Geuser pour les analyses en Diffusion de Neutrons aux Petits Angles réalisées à l'ILL et pour son regard sur les résultats obtenus en SAT ; Marie-Hélène Mathon pour les analyses DNPA réalisées au LLB. Je souhaiterais également remercier Loïc Perrière, ingénieur de recherche à l'ICMPE, pour son aide dans l'élaboration d'alliages d'aluminium 6061 enrichis en Si réalisée par la technique de trempe sur roue.

Je souhaite remercier de tout cœur mes amis qui m'ont soutenue pendant ces trois années et ce jusqu'au jour de la soutenance. Et enfin un grand merci à mes parents qui m'ont toujours poussée à donner le meilleur de moi-même.

Sommaire

Introduction.....	5
--------------------------	----------

Chapitre 1. L'alliage d'aluminium 6061-T6 : microstructure et stabilité sous irradiation.....9

1.1. Les alliages d'aluminium Al-Mg-Si-Cu.....	10
1.1.1. Généralités sur l'alliage d'aluminium	10
1.1.2. La séquence de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-Cu.....	11
1.2. L'alliage d'aluminium 6061-T6.....	14
1.2.1. Traitements thermomécaniques.....	15
1.2.2. Description des précipités en présence dans l'alliage à l'état T6	18
1.3. Effets d'irradiation sur les alliages Al-Mg-Si-(Cu)	27
1.3.1. Généralités sur l'irradiation : création de dommages et stabilité des phases	27
1.3.2. Stabilité de l'alliage 6061-T6 en condition réacteur	39
1.3.3. Comportement de l'alliage sous irradiation aux ions	45
1.4. Conclusions du chapitre 1.....	47
1.5. Références bibliographiques du chapitre 1.....	48

Chapitre 2. Matériau de l'étude et moyens expérimentaux.....55

2.1. Matériau de l'étude	56
2.1.1. Composition et taille de grains	56
2.1.2. Traitements thermomécaniques à l'origine de la nuance J47.....	57
2.2. Conditions des irradiations expérimentales.....	57
2.2.1. Irradiation <i>in-situ</i> aux électrons.....	57
2.2.2. Irradiations aux ions	58
2.2.3. Irradiations aux neutrons.....	60
2.3. Caractérisation des précipités	61
2.3.1. Mesure de la taille et de la densité des précipités.....	61
2.3.2. Caractérisation de la structure des précipités	63
2.3.3. Caractérisation de la chimie des précipités	64
2.4. Références bibliographiques du chapitre 2.....	66

Chapitre 3. Stabilité des dispersoïdes sous irradiation aux ions et aux électrons.....69**3.1. Caractérisation des dispersoïdes à l'état non irradié..... 70**

- 3.1.1. Taille et dispersion70
- 3.1.2. Structure des dispersoïdes et de l'interface dispersoïde/matrice72
- 3.1.3. Composition chimique des dispersoïdes75
- 3.1.4. Hétérogénéité de distribution des éléments : Mise en cœur/coquille79

3.2. Stabilité des dispersoïdes sous irradiation 83

- 3.2.1. Stabilité des dispersoïdes après irradiation aux ions (165 dpa).....83
- 3.2.2. Stabilité de la structure cœur/coquille sous irradiation aux électrons (150 dpa).....87

3.3. Conclusions du chapitre 3..... 95**3.4. Références bibliographiques du chapitre 3..... 96****Chapitre 4. Stabilité des nano-phases durcissantes sous irradiation aux ions.....99****4.1. Caractérisation des phases à l'état revenu et avant irradiation 100**

- 4.1.1. Les phases dans la littérature100
- 4.1.2. Taille et dispersion des nano-phases100
- 4.1.3. Structure et orientation cristallographique des nano-phases104
- 4.1.4. Composition chimique des nano-phases108

4.2. Etude du comportement des phases β'' au cours d'un recuit 113

- 4.2.1. Démarche adoptée pour le recuit113
- 4.2.2. Résultats expérimentaux.....113

4.3. Etude du comportement des nano-phases sous irradiation aux ions..... 116

- 4.3.1. Irradiation *in-situ* jusqu'à 95 dpa à température ambiante116
- 4.3.2. Irradiation *ex-situ* jusqu'à 165 dpa à température ambiante.....122
- 4.3.3. Caractérisation structurale et chimique des nouvelles phases124

4.4. Proposition d'un mécanisme d'évolution de l'alliage 6061 sous irradiation aux ions..... 129

- 4.4.1. Etude de la précipitation des nouveaux objets par irradiation *in-situ* aux ions129
- 4.4.2. Cinétique de croissance des nouveaux précipités.....131
- 4.4.3. Effet des puits de défauts.....133
- 4.4.4. Comportement des nouveaux précipités durant une maturation à température ambiante133
- 4.4.5. Proposition de mécanisme.....135
- 4.4.6. Impact de ces précipités sur le durcissement de l'alliage138

4.5. Conclusions du chapitre 4..... 140**4.6. Références bibliographiques du chapitre 4..... 140**

Chapitre 5. Comportement de l'alliage 6061-T6 sous irradiation aux neutrons.....	141
5.1. Comportement des dispersoïdes sous irradiation aux neutrons	144
5.2. Comportement des nano-phases β'' sous irradiation aux neutrons	146
5.2.1. Evolution de la dispersion et de la taille des phases sous irradiation aux neutrons.....	146
5.2.2. Evolution de la structure des phases sous irradiation aux neutrons	152
5.3. Autres évolutions microstructurales observées en DNPA	154
5.4. Conclusions du chapitre 5.....	157
5.5. Références bibliographiques du chapitre 5.....	158
 Synthèse et perspectives.....	 159
 Annexe A.....	 167
Annexe B.....	179
Annexe C.....	185
Annexe D.....	187

Introduction

Les progrès liés à la performance et à la sûreté du parc nucléaire ne sont possibles que grâce à l'étude des matériaux et des combustibles des réacteurs de demain. Les réacteurs d'irradiations expérimentales en service en Europe sont nécessaires à la réalisation de ces investigations. Cependant, durant cette décennie, la majorité d'entre eux atteindra 50 ans. Obsolètes, ils seront mis à l'arrêt. Le nouveau réacteur d'essai des matériaux Jules Horowitz (RJH), qui sera mis en service par le CEA fin 2019 à Cadarache, assurera la relève de l'actuel réacteur de recherche Osiris, basé au CEA de Saclay. Le RJH sera dédié à l'irradiation des matériaux et à la production de radioéléments pour la médecine nucléaire [1]. Plus performant, il permettra d'effectuer simultanément plus d'une vingtaine d'expériences et pourra tester le comportement des matériaux et combustibles des réacteurs de génération actuelle (Gen II et III) et future (Gen IV) [2]. Le bâtiment réacteur du RJH est présenté sur la Figure I.1. La construction et l'exploitation du réacteur sont pilotées par une coopération internationale de plusieurs organismes liés par un accord de consortium [3].

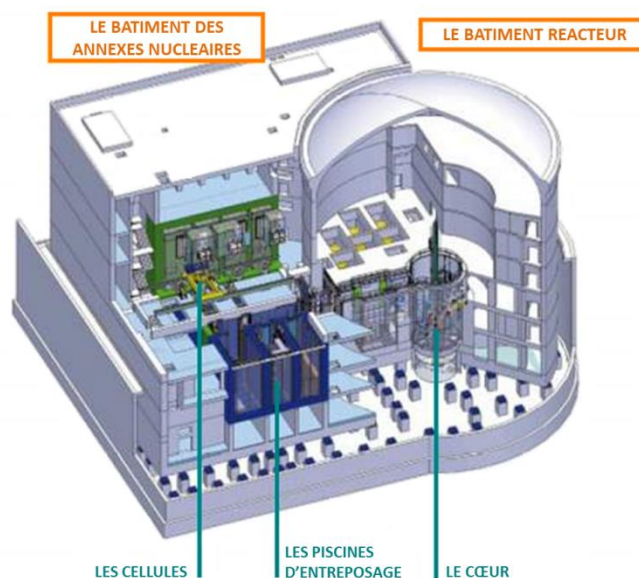


FIGURE I.1 - Schéma du bâtiment réacteur du RJH [4].

Le réacteur RJH est un réacteur piscine d'une puissance thermique maximale de 100 MW. Le cœur du réacteur comprend 34 éléments combustibles cylindriques d'environ 10 cm de diamètre et environ 60 cm de hauteur fissile. L'âme combustible est constituée d'uranium enrichi (particules de U_3Si_2 dans une matrice d'aluminium) en attendant le développement du combustible de référence UMo et le gainage est en alliage d'aluminium AlFeNi [5]. Les assemblages combustibles sont contenus dans un casier lui-même enfermé dans un caisson. La virole centrale de ce caisson fait 740 mm de diamètre, 1,4 m de hauteur et 20 mm d'épaisseur. Dessiné sur la Figure I.2., il est raccordé par

une bride inférieure et un Té au circuit primaire qui canalise la circulation d'eau assurant ainsi le refroidissement du cœur par convection forcée. L'ensemble des composants forgés constituant le caisson cœur est assemblé par soudage. Soumis à une pression en eau de 15 bars, il doit respecter l'arrêté relatif aux Equipements Sous Pression Nucléaires (ESPN, 12 décembre 2005) qui stipule que le matériau doit être ductile et tenace [6]. La température vue par le caisson est comprise entre 35 et 70°C. Fermé par un couvercle amovible dans sa partie supérieure, il est plongé dans une piscine. Des dispositifs d'irradiation seront disposés en cœur et en réflecteur (à l'extérieur du caisson). Le réacteur RJH sera capable d'obtenir un flux neutronique très élevé avec une forte composante en neutrons rapides (jusqu'à $5.10^{14} \text{ n}_{\text{rap}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($E > 0,9 \text{ MeV}$) [3,7]). Les spectres en neutrons rapides et thermiques sont présentés sur la Figure I.3. De par ces conditions, le casier et le caisson devront présenter une bonne transparence neutronique. En effet, le casier est placé au plus proche des combustibles (soumis à une forte dose) et le caisson entre les combustibles et les échantillons à irradier (notamment ceux dédiés à la production de radioéléments), placés autour de lui.

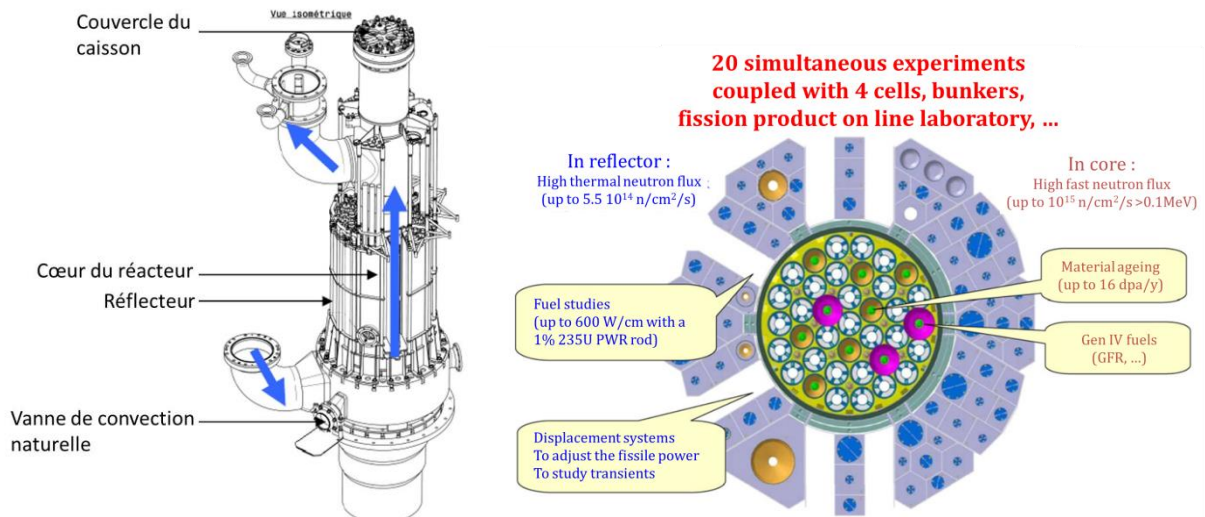


FIGURE I.2 - Vue isométrique du caisson cœur [5] et coupe transversale du cœur [1].

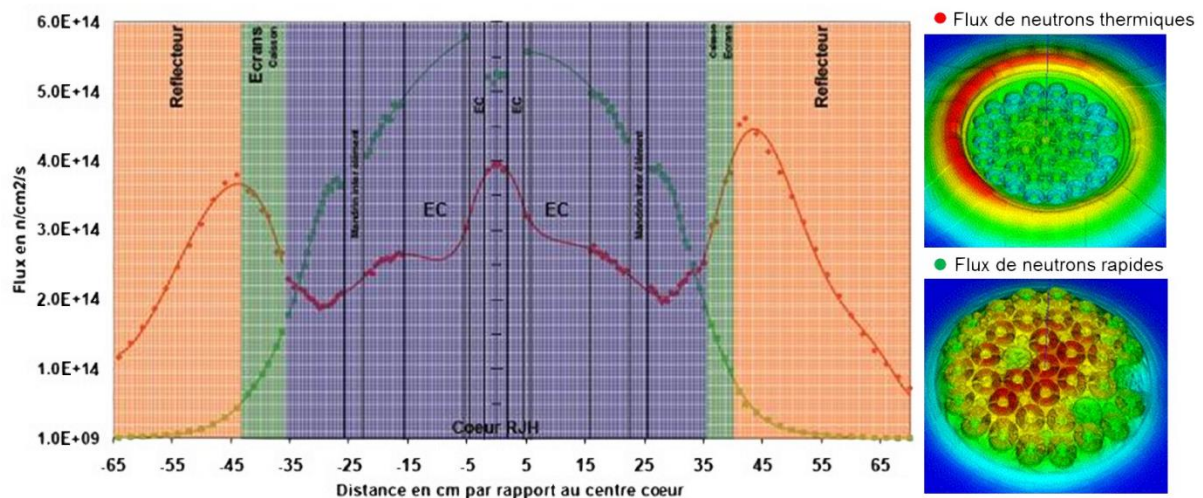


FIGURE I.3 - Spectres en neutrons rapides et thermiques en cœur et en réflecteur (caisson).

Le matériau qui a été sélectionné pour constituer le casier et le caisson est l'alliage d'aluminium 6061-T6. Il a été choisi pour sa transparence aux neutrons et ses bonnes propriétés mécaniques aux températures de fonctionnement du réacteur expérimental. De plus, il présente une ductilité résiduelle après irradiation que les alliages d'aluminium de la série 5000 n'ont pas et une plus grande stabilité de propriétés sous irradiation que les alliages de la série 5000 (AG3-NET).

Il est primordial de connaître et comprendre l'origine de l'évolution des propriétés mécaniques, après irradiation, du matériau soumis à un fort flux de neutrons. La compréhension fine des phénomènes mis en jeu doit passer par la caractérisation des évolutions microstructurales sous irradiation. En effet, l'alliage d'aluminium 6061-T6 est un alliage à durcissement structural ce qui signifie que ses bonnes propriétés mécaniques lui sont conférées par la précipitation de nano-phases durcissantes appelées β'' . L'alliage contient également des précipités à l'échelle submicronique appelés dispersoïdes qui limitent la recristallisation et la croissance de grain. Tout l'enjeu de cette étude est de mettre en évidence la stabilité de ces précipités sous irradiation à faible et forte dose, précipités qui peuvent avoir un impact direct sur les évolutions de propriétés mécaniques de l'alliage. Pour cela, une connaissance approfondie du matériau à l'état non irradié est d'abord nécessaire afin d'appréhender, par la suite, les évolutions observées sous irradiation.

Ce travail de thèse s'articule donc en cinq chapitres. Le premier chapitre est une revue bibliographique exposant d'une part les connaissances liées à la mise en forme et à la microstructure des alliages Al-Mg-Si-Cu et plus particulièrement l'alliage 6061 à l'état T6 ; et d'autre part sur les effets d'irradiation d'abord dans leur généralité puis appliqués aux alliages Al-Mg-Si-Cu.

Le chapitre 2 décrit la nuance choisie pour cette étude, les dispositifs d'irradiation sollicités ainsi que les différentes techniques de caractérisation microstructurale utilisées durant la thèse.

Le chapitre 3 se concentre sur la caractérisation chimique et structurale des dispersoïdes avant et après irradiation aux ions et aux électrons.

Après une caractérisation fine des nano-phases type β'' hors irradiation, le chapitre 4 s'intéresse au comportement de l'alliage sous irradiation aux ions en caractérisant la chimie et la structure des nano-phases irradiées et en proposant un mécanisme d'évolution de la microstructure.

Le chapitre 5 propose d'étudier les dispersoïdes et les nano-phases β'' sous irradiation aux neutrons avec, dans un premier temps, une discussion sur le comportement des dispersoïdes après irradiation

aux neutrons puis une étude de la distribution de taille et de la structure des nano-phases irradiées aux neutrons.

Références bibliographiques :

- [1] D. Iracane, P. Chaix, and A. Alamo, “Jules Horowitz Reactor: a high performance material testing reactor,” *Mater. Subj. Fast Neutron Irradiat. Matér. Soumis À Irradiat. Par Neutrons Rapides*, vol. 9, no. 3–4, pp. 445–456, Apr. 2008.
- [2] “RJH et prototype 4ème génération : expérimenter les systèmes du futur.” Dossier de presse, 2007.
- [3] “<http://www-cadarache.cea.fr/rjh/fr/>.”
- [4] “<https://www.techno-science.net>”
- [5] “Réacteur RJH : Evaluation complémentaire de la sûreté au regard de l’accident survenu à la centrale nucléaire Fukushima I.” Document CEA/DEN/CAD/DIR/CSN, NTE 11000451, 2011.
- [6] *Arrêté du 12 décembre 2005 relatif aux équipements sous pression nucléaires*, vol. NOR: INDI0506414A. .
- [7] “<http://www.cea.fr/content/download/141538/2597862/file/Infographie-RJH.pdf>.”

Chapitre 1.

L'alliage d'aluminium 6061-T6 : microstructure et stabilité sous irradiation

Ce premier chapitre est une synthèse bibliographique exposant les différentes caractéristiques de l'alliage d'aluminium 6061-T6. Une attention toute particulière est portée aux phases à l'échelle nanométrique ayant un impact sur les propriétés mécaniques ainsi qu'aux effets d'irradiation à l'origine des évolutions microstructurales de l'alliage.

1.1.	Les alliages d'aluminium Al-Mg-Si-Cu.....	10
1.1.1.	Généralités sur l'alliage d'aluminium	10
1.1.2.	La séquence de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-Cu.....	11
1.2.	L'alliage d'aluminium 6061-T6.....	14
1.2.1.	Traitements thermomécaniques.....	15
1.2.2.	Description des précipités en présence dans l'alliage à l'état T6	18
1.3.	Effets d'irradiation sur les alliages Al-Mg-Si-(Cu)	27
1.3.1.	Généralités sur l'irradiation : création de dommages et stabilité des phases	27
1.3.2.	Stabilité de l'alliage 6061-T6 en condition réacteur	39
1.3.3.	Comportement de l'alliage sous irradiation aux ions	45
1.4.	Conclusions du chapitre 1.....	47
1.5.	Références bibliographiques du chapitre 1.....	48

1.1. Les alliages d'aluminium Al-Mg-Si-Cu

1.1.1. Généralités sur l'alliage d'aluminium

L'aluminium, métal non ferreux le plus abondant dans la croûte terrestre (~8% en poids), voit sa consommation augmenter de façon exponentielle. Il présente, en effet, un certain nombre d'atouts qui en font un matériau largement utilisé industriellement parmi lesquels nous pouvons énoncer : sa légèreté (masse volumique : ~2700kg/m³ comparée au fer 7860kg/m³), sa bonne résistance à la corrosion (une couche d'alumine Al₂O₃ protectrice le recouvre rapidement), sa bonne conductivité électrique, sa bonne conductivité thermique [1], sa facilité de mise en œuvre, son pouvoir réflecteur (très utile en optique) et son caractère recyclable (infini sans perte de ses propriétés). Il peut être utilisé à très basse température sans se fragiliser mais il ne résiste cependant pas aux températures très élevées ($T_{\text{fusion}}=660^{\circ}\text{C}$ comparée au fer $T_{\text{fusion}}=1535^{\circ}\text{C}$). Ses caractéristiques mécaniques restant faibles à l'état pur, l'addition d'éléments d'alliage est nécessaire pour atteindre de bonnes propriétés mécaniques. Les alliages d'aluminium sont dans un premier temps classés suivant leur procédé de fabrication : les alliages de fonderie (mis en forme par moulage) et les alliages corroyés (mis en forme par des techniques de forge comme le laminage, le filage...). Ces derniers sont à leur tour classés en série (de 1000 à 8000) suivant leurs éléments d'alliage principaux.

Les alliages sont également classés suivant le type de transformation ou traitement thermique qu'ils ont subi :

- Alliages non trempants ou à durcissement par écrouissage (séries 1000, 3000, 4000, 5000) : le durcissement est obtenu par déformation du matériau. La lettre **H** correspond à cet état métallurgique.
- Alliages trempants ou à durcissement structural (séries 2000, 6000, 7000) : l'alliage peut être obtenu par une mise en solution suivi d'une trempe. A température ambiante, le matériau peut continuer d'évoluer par maturation. Cet état instable est désigné par la lettre **W**. L'alliage peut également subir d'autres traitements thermiques ou combinaison de ceux-ci comme une mise en solution, une trempe, une maturation suivi d'un revenu. Dans ce cas, l'état métallurgique est désigné par la lettre **T**. Le durcissement est alors obtenu par la précipitation de nano-phases [2].

Les lettres correspondant aux différents états métallurgiques sont régulièrement suivies de chiffres qui les subdivisent. Pour l'état mûri et/ou revenu il existe plusieurs subdivisions. Ces dernières sont regroupées en deux premières catégories : l'alliage a fait l'objet d'une mise en solution séparée ou non. Puis chacune de ces catégories est divisée en deux sous parties selon que l'alliage ait fait l'objet

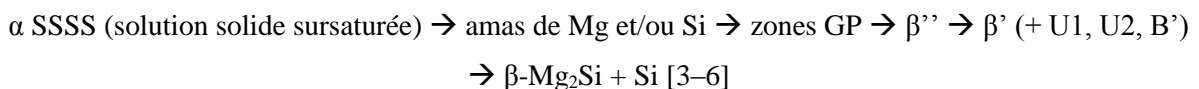
d'un écrouissage ou non. Le Tableau 1.1 donne le détail de cette nomenclature pour un alliage ayant subi une mise en solution séparée [2].

TABLEAU 1.1 - Récapitulatif des symboles liés aux différents états (écrouis ou non, mûri, revenu...) d'un alliage préalablement mis en solution [2].

Mise en solution	Ecrouissage	Traitements thermiques finaux	Nomenclature
oui	non	Mûri	T4
		Revenu	T6
		Sur-revenu	T7
	oui	Ecroui puis mûri	T3
		Ecroui puis revenu	T8
		Revenu puis écroui	T9

1.1.2. La séquence de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-Cu

Les alliages Al-Mg-Si-Cu dits de la série 6xxx sont des alliages à durcissement structural. Ils contiennent principalement du Mg et du Si ainsi que du Cu à l'origine de nano-phases responsables du durcissement de l'alliage (à l'échelle submicronique l'alliage contient également des dispersoïdes au Cr, Mn et Fe dont la description est faite dans la partie suivante). La composition initiale de l'alliage influence la nature et la composition des nano-phases. D'autres paramètres, comme les traitements thermiques appliqués avant le revenu ont également un impact. La séquence de précipitation doit être adaptée au vu des différents paramètres qui décrivent l'alliage. Pour un alliage présentant pas ou très peu de Cu, la séquence de précipitation s'écrit généralement :



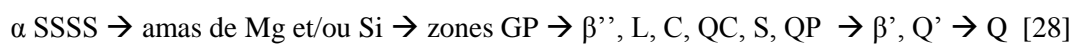
Les différentes caractéristiques liées aux phases comme leur stœchiométrie et leur structure sont répertoriées dans le Tableau 1.2. Ces données sont celles que l'on retrouve habituellement dans un grand nombre de publications. Néanmoins ces dernières peuvent être légèrement différentes dans les articles plus récents, notamment les valeurs de paramètres de maille et la stœchiométrie de phase, dues à une évolution des techniques de caractérisation. Par exemple, la stœchiométrie des phases β'' est ici donnée pour un alliage à excès de Si (vis-à-vis de la phase d'équilibre Mg_2Si) dont la composition initiale présente un rapport Mg/Si d'environ 1. Pour un alliage dit « stœchiométrique » de rapport Mg/Si de 2, la composition des phases se rapprocherait de celle de la phase d'équilibre [7].

Compte tenu de ces évolutions, nous décrirons plus en détail les différentes caractéristiques de la phase β'' dans la section 1.2.2.3.

TABLEAU 1.2 – Récapitulatif des différentes caractéristiques liées aux phases de type β .

Phases	Morphologie	Stœchiométrie	Structure Space group	Paramètres de maille (nm)	Références
Amas Mg, Si	Sphérique	Mg : Si 0,7 \rightarrow 1	-	-	[8–12]
Zones GP (Zones GP I)	Latte	Mg : Si = 1	FCC	a=4.05	[13]
	Aiguille	Mg _{2+x} Al _{7-x-y} Si _{2+y}	Monoclinique <i>C2/m</i>	a=1.48, b=0.405, c=0.648, $\beta=105.3^\circ$	[12,14,15]
β'' (Zones GP II)	Aiguille	Mg ₅ Si ₆	Monoclinique <i>C2/m</i>	a=1.516, b=0.405, c=0.674, $\beta=105.3^\circ$	[3,16]
β'	Bâtonnet	Mg ₉ Si ₅	Hexagonal <i>P6₃</i>	a=b=0.715, c=0.405, $\gamma=120^\circ$	[4,17–21]
B'	Latte	Mg ₉ Al ₃ Si ₇	Orthorhombique	a=1.8, b=1.04	[22–24]
			Hexagonal	a=1.04, b=0.405	
U1	Large aiguille	MgAl ₂ Si ₂	Trigonal <i>P$\bar{3}$m1</i>	a=b=0.405, c=0.674	[5,19]
U2	Aiguille	Al ₄ Mg ₄ Si ₄	Orthorhombique <i>Pmna</i>	a=0.675, b=0.405, c=0.794	[6,19]
β	Plaquette carrée	Mg ₂ Si	CFC <i>Fm$\bar{3}$m</i>	a=0.639	[14,25,26]

Un ajout de Cu de plus de 0.1 wt% aux alliages Al-Mg-Si modifie significativement la séquence de précipitation. En deçà de cette valeur, Saito et al. [27] ne voient aucune modification de la séquence. Au-delà, des phases se présentant sous la forme de fines aiguilles à l'échelle nanométrique et riches en Cu apparaissent. Ce sont les phases dites de type Q. La séquence de précipitation devient alors :



Toutes les phases coprécipitant avec la phase β'' ne sont pas mentionnées dans tous les articles traitant de la précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-Cu et certaines ne sont pas clairement

identifiées. Les données relatives à ces phases sont répertoriées dans le Tableau 1.3. Les phases de type Q ont, toutes, une morphologie allongée le long des directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice et sont soit sous forme d'aiguilles soit sous forme de fines plaquettes. Elles présentent également un réseau commun de colonnes atomiques de Si à base hexagonale avec $a = b \approx 0.4 \text{ nm}$ et $c = n \times 0.405 \text{ nm}$, l'axe c étant parallèle à la direction $\langle 001 \rangle_{\text{Al}}$ [5,28]. Un affinement de la microstructure est observée suite à la précipitation de ces phases contenant du Cu induisant une augmentation du durcissement de l'alliage [27].

TABLEAU 1.3 - Récapitulatif des différentes caractéristiques liées aux phases de type Q.

Phases	Morphologie	Stœchiométrie	Structure Space group	Paramètres de maille (nm)	Références
L	Plaquette	Mg/Si ~ 1	-	-	[28–31]
C	Plaquette	Mg/Si $\sim 1,1$	Monoclinique $P2_1m$	$a=1.032$, $b=0.405$, $c=0.81$, $\beta=101^\circ$	[28,32]
QC	Aiguille	-	Hexagonal $P\bar{6}2m$	$a=b=0.710$, $c=0.405$	[21]
S	Aiguille	-	Hexagonal (phase QC désorientée)	$a=b=0.7$, $c=0.405$	[28]
QP	Aiguille	-	Hexagonal $P\bar{6}2m$	$a=b=0.395$, $c=0.405$	[21]
Q'	Latte	$\text{Al}_{3.8}\text{Mg}_{8.6}\text{Si}_7\text{Cu}_1$	Hexagonal	$a=b=1.03$, $c=0.405$, $\gamma=120^\circ$	[30,31]
Q	Aiguille	$\text{Al}_4\text{Mg}_8\text{Si}_7\text{Cu}_2$	Hexagonal $P\bar{6}$	$a=b=1.039$, $c=0.402$	[33]
		$\text{Al}_3\text{Mg}_9\text{Si}_7\text{Cu}_2$		$a=b=1.035\text{--}1.04$, $c=0.402\text{--}0.405$	[34]

Notons également que le matériau revenu dans un état pré-déformé ($\sim 10\%$), contenant même une faible quantité de Cu, présente une hétérogénéité de répartition des phases [27]. Teichmann et al. [35] ont observé la présence systématique de phases B' et β' aux dislocations. Il a également été observé une densité plus importante de précipités intragranulaires dans les alliages pré-déformés contenant du Cu comparés à ceux qui n'en contenaient pas. Le Cu serait donc favorable à la germination des phases [36]. La Figure 1.4 présente la microstructure d'un alliage Al-Mg-Si-Cu après différents temps et températures de revenu. A l'état T6 (Figure 1.4.a) de courtes aiguilles sont observées. Il s'agit des phases β'' . A l'état sur revenu T7 (Figure 1.4.b), les phases β'' ont laissé leur place à des aiguilles plus longues, les phases Q' . Notons la présence des phases L dans ces deux conditions de revenu.

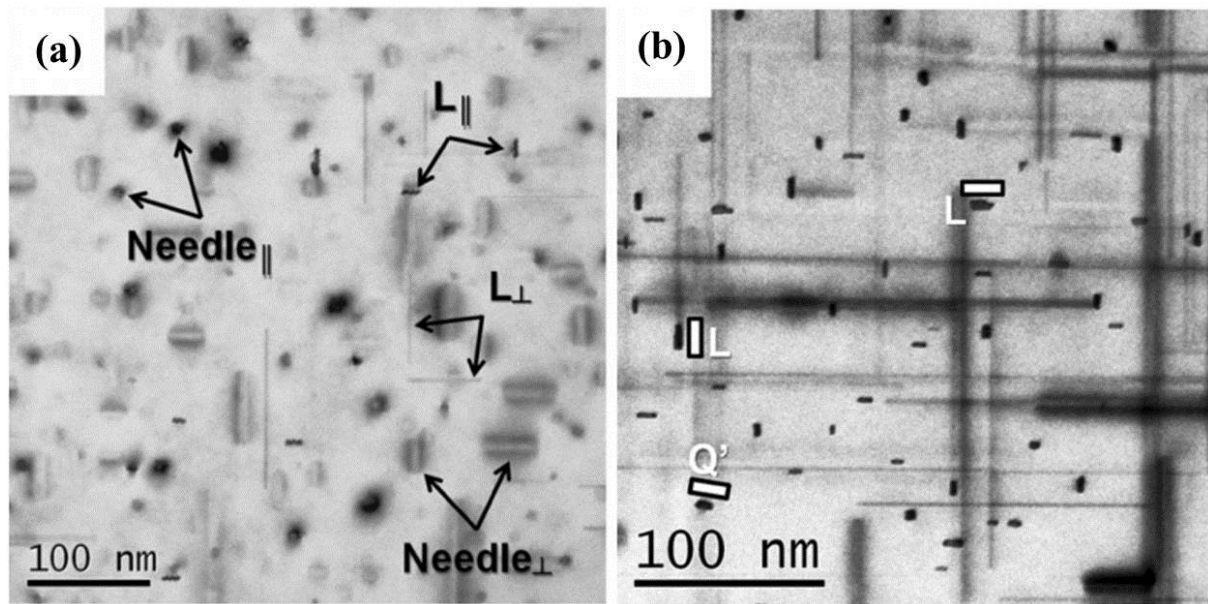


FIGURE 1.4 – Microstructure à l'échelle nanométrique d'un alliage Al-Mg-Si-Cu. (a) Aiguilles β'' et phases L observées à l'état T6 légèrement sur-revenu (12h à 155°C puis 2h à 200°C). (b) Phases Q' et L observées à l'état T7 (7 jours à 200°C). D'après [37].

1.2. L'alliage d'aluminium 6061-T6

Introduit sur le marché en 1937, l'alliage d'aluminium 6061 est utilisé pour des applications aéronautiques, des structures au sol (pylône), et constitue des bouteilles de plongée sous-marine. C'est également cet alliage qui a été choisi comme matériau de structure du caisson et du casier du cœur de réacteur Jules Horowitz. Comme mentionné dans l'introduction, c'est sa transparence aux neutrons et ses bonnes propriétés mécaniques aux températures de fonctionnement du réacteur qui sont à l'origine de cette décision mais pas seulement. L'alliage présente une bonne résistance à la corrosion intergranulaire, un faible échauffement aux rayons gamma et une très bonne conductivité thermique. Ces propriétés sont indispensables pour ce composant plongé dans une piscine et placé au plus proche des assemblages combustibles. La composition chimique spécifique à l'alliage d'aluminium 6061 est donnée en pourcentage massique dans le Tableau 1.4.

TABEAU 1.4 - Composition chimique de l'alliage 6061 [38].

wt (%)	Si	Mg	Cu	Fe	Cr	Mn	Zn	Ti	Autres	Al
Min	0,4	0,8	0,15	-	0,04	-	-	-	-	bal
Max	0,8	1,2	0,4	0,7	0,35	0,15	0,25	0,15	0,20	bal

L'alliage est essentiellement composé d'une matrice d'aluminium de structure α , cubique à faces centrées et de paramètre de maille $a = 4,05 \text{ \AA}$. Les éléments d'addition majoritaires sont le Mg et le Si qui précipitent lors du traitement thermique de revenu en phases nanométriques responsables du

durcissement de l'alliage. Le Cu s'invite également dans la précipitation des phases durcissantes décrites dans le paragraphe précédent. Le Mg et le Si forment aussi des précipités grossiers Mg_2Si néfastes à la bonne tenue mécanique de l'alliage. Le Fe est une impureté présente dans le minerai qui précipite sous forme d'intermétalliques au fer et de dispersoïdes. Le Cr et le Mn complètent la composition chimique des dispersoïdes. Les traitements thermiques ainsi que les phases citées dans cette introduction sont décrits dans les sections ci-après.

1.2.1. Traitements thermomécaniques

Lors de l'élaboration du caisson-cœur, la pièce d'alliage d'aluminium 6061, livrée par l'élaborateur sous forme de plateaux ou billettes, va subir différents traitements thermomécaniques : homogénéisation, mise en forme à chaud, mise en solution, trempe, détensionnement, revenu (Figure 1.5). Ces traitements thermiques et plus précisément le revenu appelé T6 lui permettent d'atteindre un durcissement structural maximal.

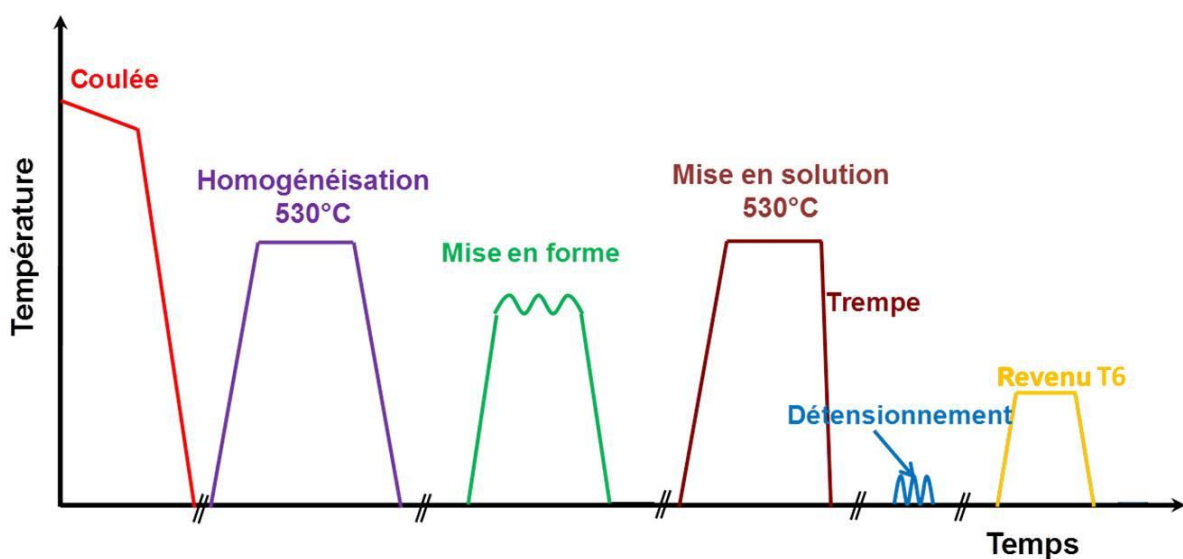


FIGURE 1.5 - Traitements thermomécaniques appliqués à l'alliage 6061.

A l'état brut de coulée, l'alliage 6061 présente une structure dendritique qui renferme des hétérogénéités de répartition en éléments [2]. Le traitement thermique d'homogénéisation a pour but de réduire les macro- et microségrégations de Mg et Si. Il en résulte également une dissolution des phases Mg_2Si grossières (potentiellement incomplètes) formées à la coulée à la suite du refroidissement lent de la billette. Ce traitement engendre la précipitation de dispersoïdes riches en Cr, Mn et Fe [39] et modifie la morphologie des composés insolubles riches en Fe : il les globularisent. Pour effectuer une homogénéisation, une température assez élevée (de l'ordre de 530°C) est maintenue pendant des temps longs (de 4 à 12h). Ce traitement élimine les contraintes internes de solidification

dues au refroidissement après coulée entre la zone en cœur et en périphérie [40]. Il évite la fissuration lors du stockage et du forgeage. A la suite de ce traitement, l'alliage présente un meilleur état de surface ce qui engendre une facilité de mise en forme (notamment par filage à grande vitesse) [2].

Une mise en forme à chaud est ensuite effectuée. Dans notre cas, elle consiste en plusieurs étapes de forgeage libre (refoulement, étirage, mise en rond) à haute température et une étape de filage inverse (Figure 1.6). Le forgeage libre permet de refermer les porosités créées lors de la coulée et donne à la billette la forme voulue pour le filage inverse. D'après Maire et al. [41], cette étape provoque également la fragmentation des précipités intermétalliques.

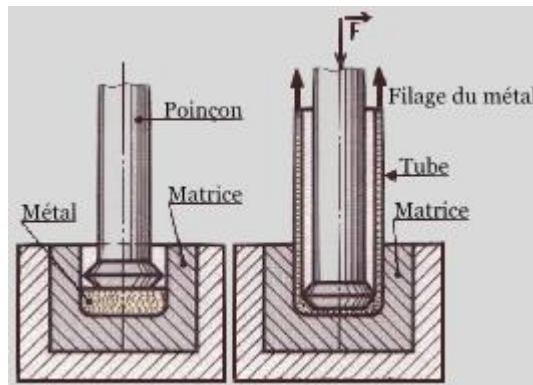
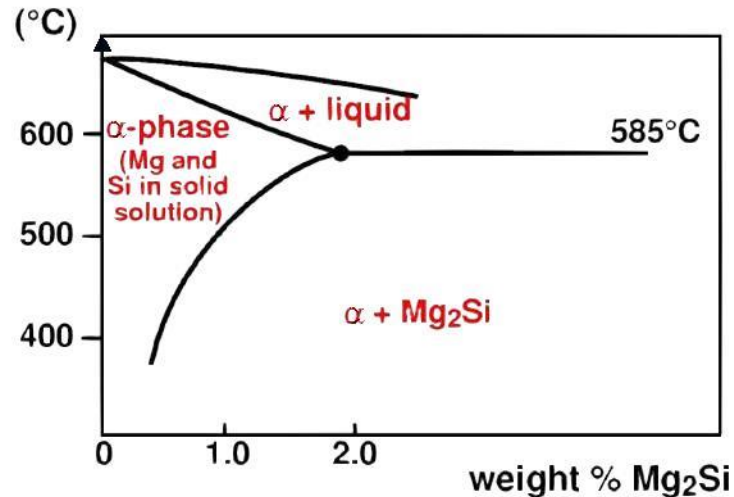


FIGURE 1.6 – Mise en forme à chaud : procédé de filage inverse [42].

A la suite des étapes de mise en forme, un traitement thermique de mise en solution solide est effectué à température élevée ($\sim 530^{\circ}\text{C}$). Cette étape consiste à remettre en solution une partie des phases grossières et nanométriques Mg_2Si formées lors des étapes précédentes. Pour cela, l'alliage est chauffé à une température au-dessus du solvus et en dessous du solidus. Plus la température de mise en solution est élevée, plus le nombre de phases Mg_2Si dissoutes est important. Sur la Figure 1.7, on estime la température à appliquer entre 550 et 600°C pour l'alliage 6061-T6. Cela permet d'optimiser le durcissement de l'alliage dû à une plus grande quantité de solutés présents dans la solution solide pour former les nano-phases durcissantes type β'' . Après cette mise en solution subsistent quelques phases grossières Mg_2Si et des intermétalliques au fer.

FIGURE 1.7 – Diagramme pseudo-binaire du système Al-Mg₂Si [20].

Après cette remise en solution, une trempe est appliquée au matériau. Ce refroidissement rapide permet de figer à température ambiante la solution solide sursaturée dans un état métastable. Une vitesse trop basse permettrait à des phases Mg₂Si de taille intermédiaire de se former aux joints de grains. Elles sont appelées phases hétérogènes de trempe [43]. Les lacunes et solutés, ayant diffusé aux joints de grains pour former ces phases, ne sont donc plus présents localement au voisinage du joint de grains. Ces lacunes et solutés étant nécessaires à la formation des phases durcissantes β'', une zone dénuée de précipités se forme au voisinage du joint de grains (Precipitate Free Zone ou PFZ) [44]. La vitesse minimale de refroidissement de l'alliage 6061 pour éviter la précipitation de trempe est de l'ordre de 10°C/s [40]. Il est cependant difficile d'optimiser ce paramètre au vu des moyens industriels disponibles. De plus, la vitesse de refroidissement n'est pas uniforme dans l'échantillon. En effet, le cœur de l'échantillon se refroidit plus lentement que sa peau. Ce gradient thermique est à l'origine de la formation de fortes contraintes internes, le cœur encore chaud est en traction et la peau à plus basse température est en compression. Pour les éliminer, un léger détensionnement est appliqué (~2-3%). Ce dernier, induit par traction ou compression, libère par déformation plastique les contraintes résiduelles [45].

Le procédé de fabrication du caisson se termine par un traitement thermique de revenu. Celui-ci permet d'obtenir le durcissement par précipitation des composés nanométriques. Le durcissement maximal est atteint lors de la formation des phases β'' (Figure 1.8). La température appliquée est autour de 170°C pendant moins de 10h. Pour une température de traitement plus élevée ou un temps de traitement plus long, des phases plus grossières et moins durcissantes apparaissent. La Figure 1.8.b montre une baisse de la résistance mécanique et une hausse de la ductilité pour des traitements thermiques au-dessus de 200°C et des temps longs dus à la transformation des phases β'' en phase β'.

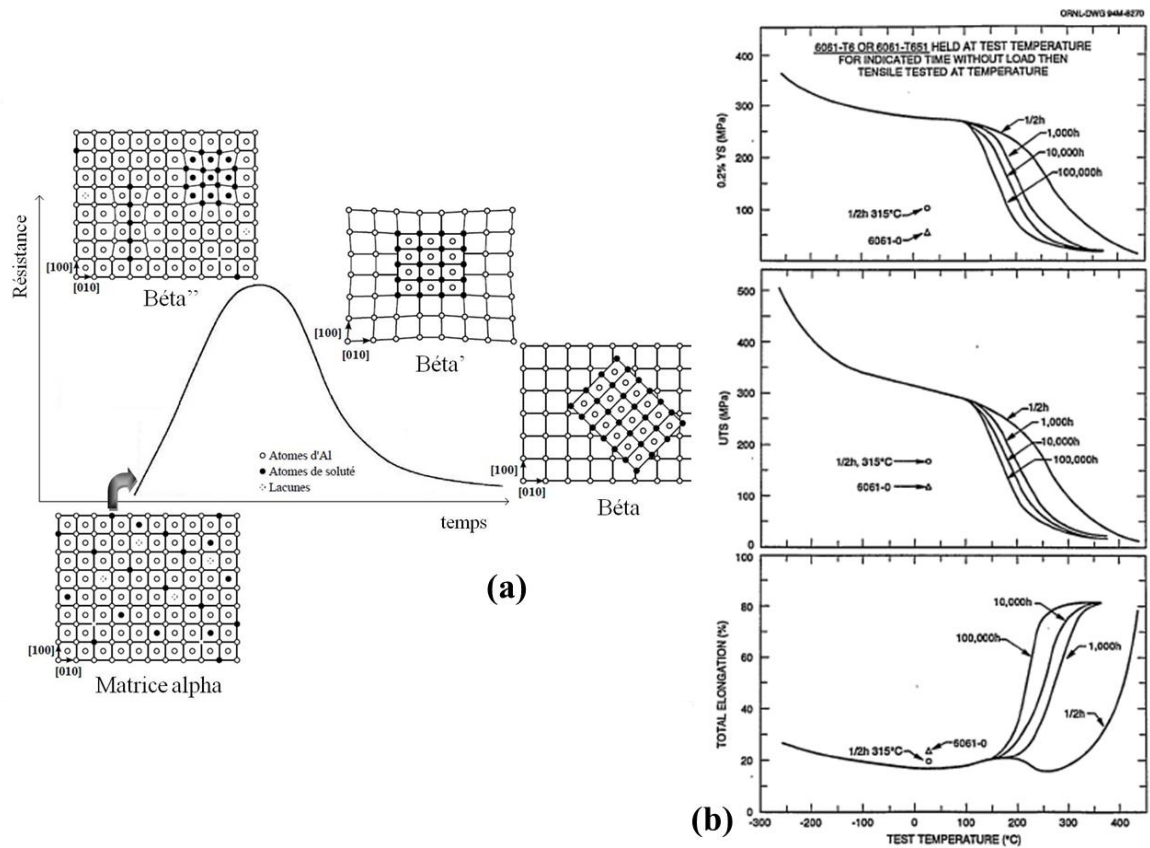


FIGURE 1.8 – (a) Schéma représentant la résistance mécanique de l'alliage en fonction du temps de revenu [46]. (b) Courbes représentant l'effet de la température, du temps et de la contrainte sur la résistance et la ductilité de l'alliage 6061-T6 [47].

1.2.2. Description des précipités en présence dans l'alliage à l'état T6

1.2.2.1. Phases grossières : Mg_2Si et intermétalliques au fer

Il existe plusieurs types de précipités grossiers de taille différente (Figure 1.9) :

- Les précipités intergranulaires Mg_2Si de forme globulaire (5-20 μm),
- Les intermétalliques au fer (IM-Fer), de forme fragmentée et allongée (1-5 μm).

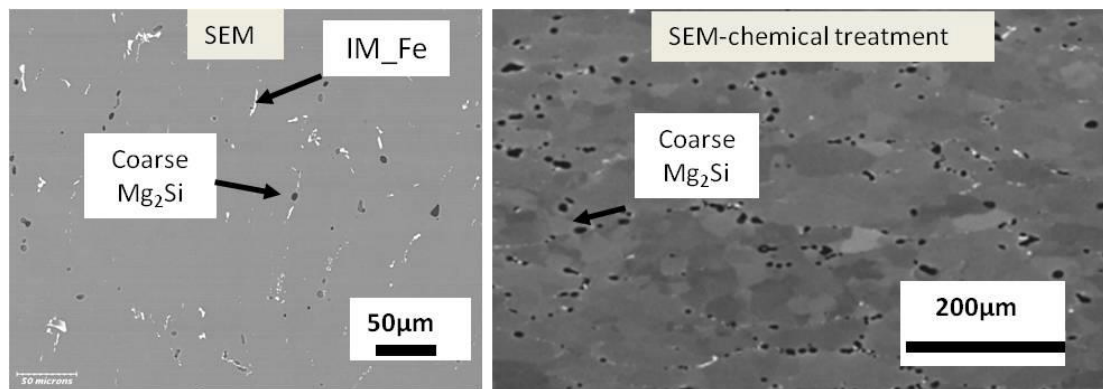


FIGURE 1.9 – Micrographies d'un alliage 6061 présentant les précipités grossiers Mg_2Si , IM-Fer [40].

La plupart des précipités grossiers de Mg_2Si , formés pendant la coulée, ont été dissous grâce aux étapes d'homogénéisation et de mise en solution. Cependant, une trempe trop lente entraîne leur précipitation aux joints de grains. De par leur taille et leur densité, ces précipités ne participent pas au durcissement structural de l'alliage. Ils présentent même de nombreux désavantages. Leur présence diminue la quantité de Mg et Si disponible pour la précipitation des nano-phases durcissantes. Ils ont également un effet néfaste sur la ductilité et la ténacité du matériau en agissant comme zone de concentration de contraintes [40].

Les intermétalliques au fer sont également présents dans le matériau. Ils sont caractérisés par la présence de fer avec une teneur plus ou moins importante. Lors de la solidification, une phase β correspondant à Al_5FeSi apparaît [48,49]. Cette phase se présente sous forme d'une plaquette de 20 μm de longueur et entre 0,1 et 1 μm d'épaisseur dont la structure cristalline est monoclinique. Cette phase dure ne favorise pas le travail à chaud et amène à des états de surface médiocres. Elle se transforme ensuite en une phase $\alpha_c-Al_{12}(Fe_xMn_{1-x})_3Si$, de structure cristalline cubique, lors du traitement thermique d'homogénéisation. La germination de cette phase se fait sur les anciens sites de phases β dissoutes. Elle se présente sous la forme d'une chaîne de particules sphériques dont la taille est proche du micromètre. Cette phase α_c améliore la ductilité du fait de sa morphologie sphérique, alors que les phases β sous forme de plaquettes favorisent l'initiation de fissures et la création de défauts à la surface du matériau extrudé [48,50]. Ces phases α_c peuvent aussi se former seules. Elles peuvent apparaître pendant la coulée sous la forme d'ellipses d'une taille d'environ 5 μm ou se former directement lors de l'homogénéisation sous la forme de sphères, de taille de l'ordre de la centaine de nanomètres. Il s'agit alors de dispersoïdes, dont la description est présentée dans le paragraphe suivant.

1.2.2.2. Dispersoïdes $Al(Cr,Fe,Mn)Si$

Les dispersoïdes constituent une deuxième échelle de précipités présents au sein de la matrice d'aluminium (Figure 1.10). Ces intermétalliques incohérents avec la matrice mesurent entre 10 et 500 nm et sont de morphologie sphérique ou rectangulaire. Ils ne contribuent pas significativement au durcissement de l'alliage [51]. Les dispersoïdes se forment lors du traitement thermique d'homogénéisation (au-delà de 400°C [39]). Leur taille et leur dispersion dépend de la durée et de la température d'homogénéisation [52]. Plus la température est élevée et le temps de maintien long, plus leur taille augmente et leur densité diminue [53]. Leur procédé de formation n'est pas encore clairement identifié. Muggerud et al. [54] tentent d'expliquer la précipitation des dispersoïdes $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ dans les alliages de la série 3xxx. Selon eux, le dispersoïde précipite tout d'abord sans Fe

puis, au fur et à mesure que le traitement d'homogénéisation s'effectue, le Fe diffuse dans le dispersoïde.

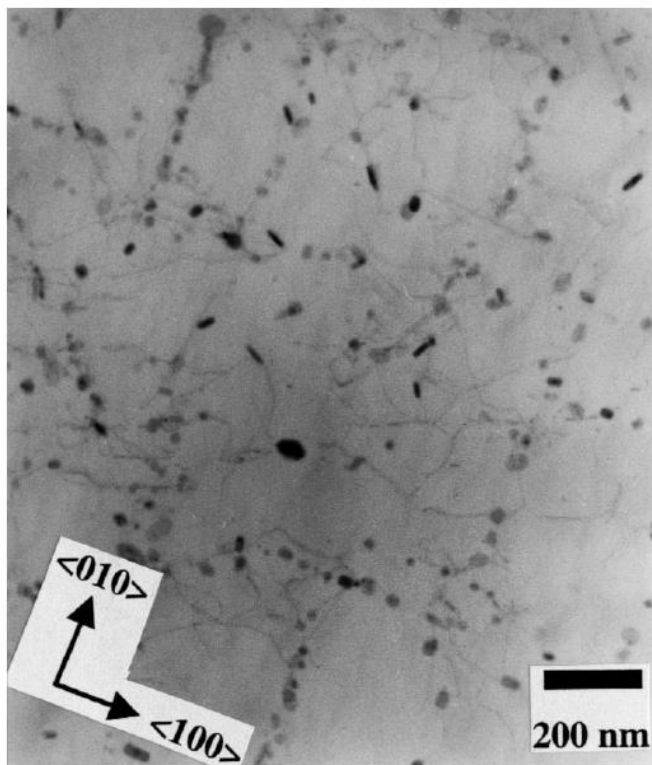


FIGURE 1.10 – Micrographie représentant des dispersoïdes au sein d'un alliage Al-Mg-Si [39].

Dans les alliages Al-Mg-Si, les dispersoïdes contiennent du Cr, Mn et/ou Fe, Al et Si. La teneur en ces différents éléments au sein de l'alliage joue vraisemblablement un rôle sur leur structure. Les rapports Fe/Cr et/ou Fe/Mn ont un lien direct avec la structure de ces derniers [55]. Toutes ces caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1.5 [53,56].

TABEAU 1.5 – Différents types de dispersoïdes en fonction des éléments d'alliage.

Type d'alliage	Phases proposées	Structure cristallographique	Température de formation
Al+Mg+Si+Fe+Mn	$\alpha\text{-Al}_{12}(\text{MnFe})_3\text{Si}$ pour Mn/Fe<1,6 at%	Cubique centrée $a=12,6\text{\AA}$	A partir de 400°C
	$\alpha\text{-Al}_{15}(\text{MnFe})_3\text{Si}_2$	Cubique simple $a=12,6\text{\AA}$	
Al+Mg+Si+Fe+Mn+Cr	$\alpha\text{-Al}(\text{MnFeCr})\text{Si}$ ou $\text{Al}_{12}(\text{FeMnCr})_3\text{Si}$ [57]	Cubique $a=12,6\text{\AA}$	A partir de 400°C
Al+Mg+Si+Fe+Cr	$\alpha\text{-Al}(\text{CrFe})\text{Si}$	Cubique centrée/ cubique simple $a=12,6\text{\AA}$	490-550°C
	$\alpha'\text{-AlCrSi}$ pour Cr>0,3mass%	Cubique à faces centrées $a=10,9\text{\AA}$	

D'après Lodgaard et al. [39,58], les dispersoïdes de type $\text{Al}(\text{Mn,Fe,Cr})\text{Si}$ sont de structure cubique avec un paramètre de maille compris entre 12,5 et 12,7 Å. Cependant, ils présenteraient différentes structures cubiques suivant leur composition en éléments Fe, Cr et Mn. En effet, si le rapport en éléments Fe/Cr ou Fe/Mn est faible, le dispersoïde serait de structure cubique simple alors que, a contrario, il serait de structure cubique centrée si le rapport Fe/Cr ou Fe/Mn est élevé. Cette affirmation est à prendre avec prudence car elle reste très imprécise. La précipitation des dispersoïdes débute à une température comprise entre 400 et 460°C. Tout le Cr et le Mn se trouvent sous la forme de précipités pour une température autour de 550°C.

Ces mêmes auteurs mentionnent également la formation de nouvelles phases autour de 400°C. Ces phases appelées « u » se trouvent sous la forme de bâtonnets semi-cohérents le long des directions $[100]_{\text{Al}}$ et une analyse EDS a permis de montrer qu'elles contiennent Mg, Si, Fe, Mn et/ou Cr. Leur germination s'effectue autour de 350°C, sur la dissolution des phases de type β formées à la suite de la montée en température. Les phases « u » sont donc réparties suivant les directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice d'aluminium. Elles représenteraient des sites de germination des dispersoïdes induisant ainsi une distribution hétérogène de ces derniers comme le montre la Figure 1.10. Cependant, l'augmentation de la température tendrait à l'homogénéiser [59].

Les dispersoïdes ont une bonne stabilité thermique et jouent donc un rôle primordial dans l'amélioration de la résistance à la recristallisation et à la croissance de grains en épinglant les joints de grains (effet Zener) [51]. Le rôle des dispersoïdes dans les mécanismes d'endommagement est controversé, car d'une part ils permettent d'homogénéiser la déformation plastique et de réduire sa localisation sur les joints de grains [51], ce qui va dans le sens de l'augmentation de la ductilité, mais ils peuvent, d'autre part, représenter des sources d'endommagement supplémentaires. En effet, des cavités peuvent se former à leur interface avec la matrice, pouvant conduire à la formation de fissures puis à une rupture intragranulaire [40,51,60]. Il est également important de noter l'observation de zones dépourvues en dispersoïdes le long des joints de grains après l'homogénéisation (DFZ) [61,62].

Les dispersoïdes représenteraient également des sites de germination hétérogène de phases grossières contenant du Mg et du Si à la suite d'une trempe trop lente. Ces phases ont un impact néfaste sur le durcissement de l'alliage. En effet, la précipitation de ces dernières réduit la sursaturation en Mg et Si au sein de la solution solide ce qui entraîne une réduction de la densité des nano-phases durcissantes [56,63]. Un exemple est présenté sur la Figure 1.11. Ce phénomène, que l'on appelle sensibilité à la trempe, s'amplifie avec la densité de dispersoïdes.

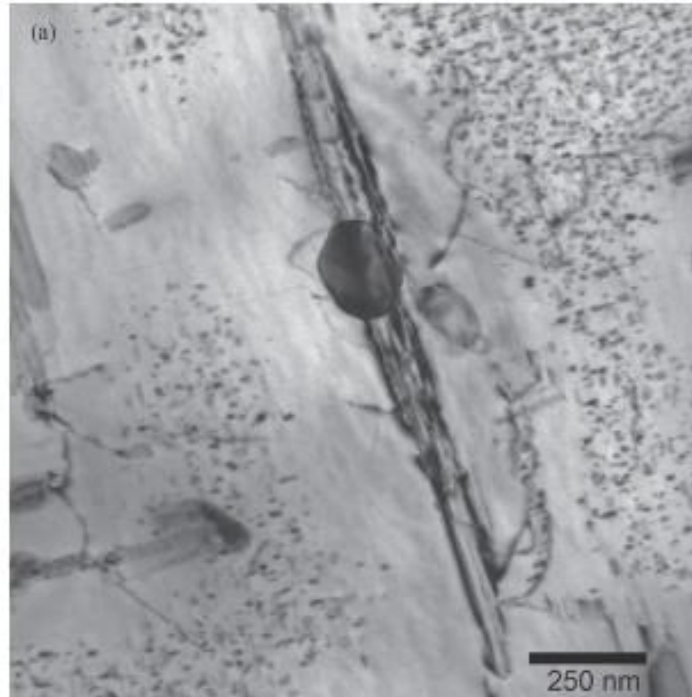


FIGURE 1.11 – Précipitation hétérogène de phases grossières (Mg,Si) sur un dispersoïde après refroidissement à l'air (image MET) [56].

1.2.2.3. Nano-phases durcissantes

La phase β'' : caractéristiques et évolution vers la phase β'

La formation des phases β'' , aussi appelées zones GPII [63], dépend de manière complexe des étapes de traitement thermique entre la trempe et le revenu autour de 170 – 180°C. Elles apparaissent sous la forme d'aiguilles de 4x4x50 nm que l'on retrouve en forte densité ($\sim 10^{22}/\text{m}^3$). Elles sont dirigées suivant les axes $\langle 100 \rangle$ de la matrice d'aluminium [3]. Elles sont cohérentes avec la matrice le long de l'axe de l'aiguille et possèdent une relation d'orientation s'écrivant [3,64] :

$$(001)_{\text{Al}} // (010)_{\beta''}, [310]_{\text{Al}} // [001]_{\beta''} \text{ et } [-230]_{\text{Al}} // [100]_{\beta''}$$

Grâce à l'analyse EDS, Andersen et al. [3] indiquent que le rapport atomique Mg:Si est proche de 1, voire inférieur à 1. En se basant sur les valeurs de distances interatomiques Mg-Mg, Si-Si (liaisons covalentes) et Mg-Si (liaison ionique), la phase β'' serait de type Mg_5Si_6 et elle ne contiendrait donc pas d'aluminium. Cette affirmation est reprise par Derlet et al. [15]. Cependant, ces valeurs ont été mesurées pour un alliage à excès de Si. Murayama et al. [11] montrent que pour un alliage dit « stœchiométrique », les phases β'' contiennent approximativement 17at% de Mg et 10at% de Si. Le rapport Mg:Si s'approche donc nettement de celui de la phase d'équilibre β . Même constat pour Murayama et al. [7], le ratio atomique Mg:Si vaut selon eux 1,74 (analyse EDS). Plusieurs études se basant sur la sonde atomique tomographique (SAT), des simulations *ab initio* ou l'HAADF-STEM

suggèrent que la phase β'' contiendrait également de l'aluminium [65–67]. Hasting et al. [66] montrent, grâce à la sonde atomique et des simulations *ab initio*, que la phase β'' peut présenter entre 20 et 30% d'atomes d'aluminium avec un rapport Mg:Si valant 1,1. La substitution du Si par l'Al est le scénario le plus probable du fait de la faible enthalpie de formation de la phase $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ et ceci malgré le fait que le rayon covalent du Si est plus petit que celui de l'Al. Deux atomes d'Al se trouveraient alors dans le site Si_3 du réseau de Si. Li et al. [68] ont étudié la chimie des phases β'' dans un alliage contenant 1,15 at% Mg, 1,14 at% Si et 0.268 at% Cu par analyses en sonde atomique, EDX haute résolution et HAADF STEM. Ils ont montré que les β'' contiennent en moyenne 28.6 at% Al, 38.7 at% Mg, 26.5 at% Si et 5.17 at% Cu. On constate donc qu'il n'existe pas une stœchiométrie type des phases β'' mais que cette dernière dépend étroitement de la composition de l'alliage.

Les analyses en haute résolution ont permis à Zandbergen et al. [16] d'obtenir le motif de la phase β'' observée suivant son axe b (le long de l'aiguille). La Figure 1.12.a. représente la reconstruction de l'image HR de la phase β'' (HRTEM exit wave reconstruction) et un schéma de l'agencement atomique est présenté sur la Figure 1.12.b. Durant cette étude, Zandbergen et al. [16] ont ainsi pu parvenir à identifier la structure complète de la phase β'' . Elle est écrite dans le Tableau 1.2. Cependant, les paramètres et les groupes d'espace peuvent varier d'un auteur à l'autre [15,23,69]. De plus, les techniques de caractérisation des phases ayant évolué, de récents articles montrent que la structure des phases β'' peut être très complexe. Saito et al. [27,36] ont utilisé l'HAADF STEM afin d'avoir accès à la fois à la chimie et la structure de la phase. Ils ont mis en évidence le fait qu'une phase β'' peut présenter une partie monoclinique conforme à ce qui a été observé par Zandbergen et al. [16] et une partie désordonnée. Dans les alliages Al-Mg-Si-Cu, le Cu se trouverait préférentiellement dans la partie désordonnée de la phase et à l'interface précipité/matrice.

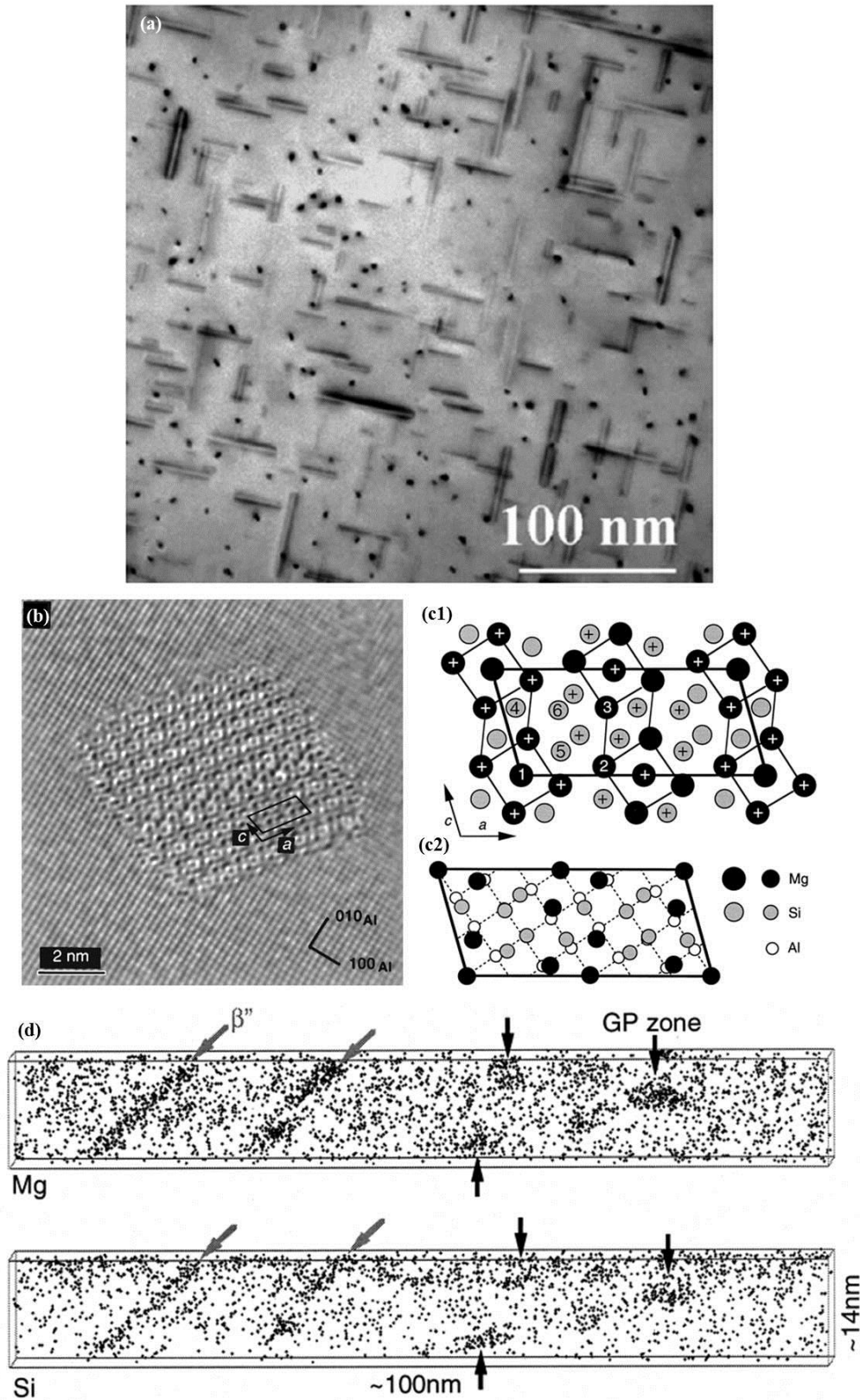


FIGURE 1.12 - Caractéristiques des phases β'' . (a) Phases β'' suivant les directions $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ [65]. (b) Image haute résolution d'une phase β'' reconstruite (exit wave reconstruction). (c1) représentation schématique de la structure des phases β'' observées le long de l'axe b (les atomes en position $y=1/2$ sont notés +, les autres sont en position $y=0$) ; (c2) superposition des atomes de la phase β'' sur la maille de la matrice d'aluminium [16] ; (d) cartographies 3D de sonde atomique des éléments Mg et Si au sein d'un alliage Al-Mg₂Si (prétraitement à 70°C puis revenu à 175°C) [11].

La coexistence des nano-phases β'' , semi-cohérentes, et des zones GP1, totalement cohérentes, induit un durcissement maximal de l'alliage [3,11,65]. Cette coexistence est visible sur les cartographies SAT de la Figure 1.12. Leur cohérence et semi-cohérence introduisent une distorsion élastique du réseau et des contraintes associées. Ces phases métastables agissent comme des obstacles au mouvement des dislocations [70]. Misumi et al. [71] ont observé au MET et modélisé l'interaction entre les phases β'' et les dislocations. Le mécanisme de cisaillement de la phase β'' est favorable, ce qui est attendu au vu de la petite taille et de la semi-cohérence des phases.

La phase β'' est une phase métastable qui s'inscrit dans une séquence de précipitation. Ceci signifie qu'au-delà d'une certaine température elle est déstabilisée et disparaît au profit de la phase qui la suit dans la séquence de précipitation, ici la phase β' . Le passage de l'état de précipitation β'' à β' est resté longtemps méconnu. Grâce à des analyses en température *in-situ* de SAXS (small-angle X-ray scattering) utilisant des photons de haute énergie depuis une source synchrotron de fort flux, Tsao et al. [72] montrent que les phases β' précipitent au tout début de la dissolution des phases β'' lors d'une montée en température de l'ambiante à 260°C. Ces deux phases coexisteraient à partir de 235°C et ce jusqu'à la dissolution des phases β' . Afin de confirmer une telle transformation, il serait judicieux de confronter ces résultats avec ceux d'autres études utilisant d'autres techniques comme la microscopie électronique en transmission avec montée en température *in-situ*. Ce passage de la phase métastable β'' à la phase β' peut s'avérer être d'une grande importance dans la compréhension des mécanismes thermodynamiques mis en jeu lors de l'irradiation de l'alliage 6061 à l'état T6.

Autres phases présentes à l'état T6 dans les alliages Al-Mg-Si-Cu

Dans le cas des alliages Al-Mg-Si-Cu avec plus de 0,1 wt% de Cu, l'état de précipitation après revenu T6 ne contient pas uniquement les phases β'' . Il peut également présenter d'autres phases dont certaines auraient une structure similaire à celle des phases Q' et sont appelées précurseurs de Q' . Elles sont répertoriées dans le Tableau 1.3.

La phase L découverte par Sagalowicz et al [29], se trouve sous forme de lattes de section rectangulaire et de plan d'habitat $\{100\}_{Al}$ [31,32,73]. Sa structure n'est pour le moment pas identifiée et elle est dite désordonnée. Plus la quantité de Cu disponible dans l'alliage est grande plus la quantité de phases L est importante au profit du durcissement de l'alliage [30,73]. La phase L est observée à l'état T6 et persiste dans des conditions de sur-revenu. Celle-ci, ainsi que la phase Q' , peuvent se trouver dans une seule et même particule (intergrowth) suggérant que ces phases ont soit des énergies de formation similaires ou bien que L se transforme en Q' [31]. D'autres précurseurs de la phase Q' comme la phase C, très similaire à L, sont observés à l'état T6. La phase C se trouve sous forme de

finies plaquettes ($< 2\text{nm}$) et précipite en moins grand nombre que la phase L [32]. Sa structure cristallographique est décrite dans le Tableau 1.3. Cette phase peut également précipiter au sein d'une même phase avec L et Q' [32]. La Figure 1.13.a. présente une image MET des phases L et C. Citons également la phase S sous forme d'aiguilles orientées le long des axes $\langle 510 \rangle_{\text{Al}}$ et $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ et mentionnée comme étant une phase QC désordonnée [28]. Du fait de leur coexistence dans des états sur-revenu, le passage des précurseurs de Q' à la phase Q' n'est pas encore tout à fait compris, s'agit-il d'une transformation ou d'une croissance de Q' sur ces phases ?

La phase Q' est une phase métastable ordonnée qui se trouve sous forme de lattes allongées le long des directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice. Son plan d'habitat est le plan $\{150\}_{\text{Al}}$ [30]. La structure généralement trouvée dans la littérature est présentée dans le Tableau 1.3. La gamme de températures d'apparition de cette phase évolue d'un auteur à l'autre. Pour Chakrabarti et al. [30] et Marioara et al. [28], elle se forme lors du traitement thermique de sur-revenu (au-delà de 200°C ou 175°C pendant 60h). Pour d'autres auteurs comme Ding et al. [73], la phase Q' coexiste avec les phases β'' . La microstructure alors observée est présentée sur la Figure 1.13.b.

Marioara et al. [28] ainsi que Ding et al. [73] estiment la proportion de phases β'' à 20-30%, le reste comprend les précurseurs de la phase Q'. Ils affirment cela en se basant sur la section d'une centaine de phases. Ces résultats sont à prendre avec précaution.

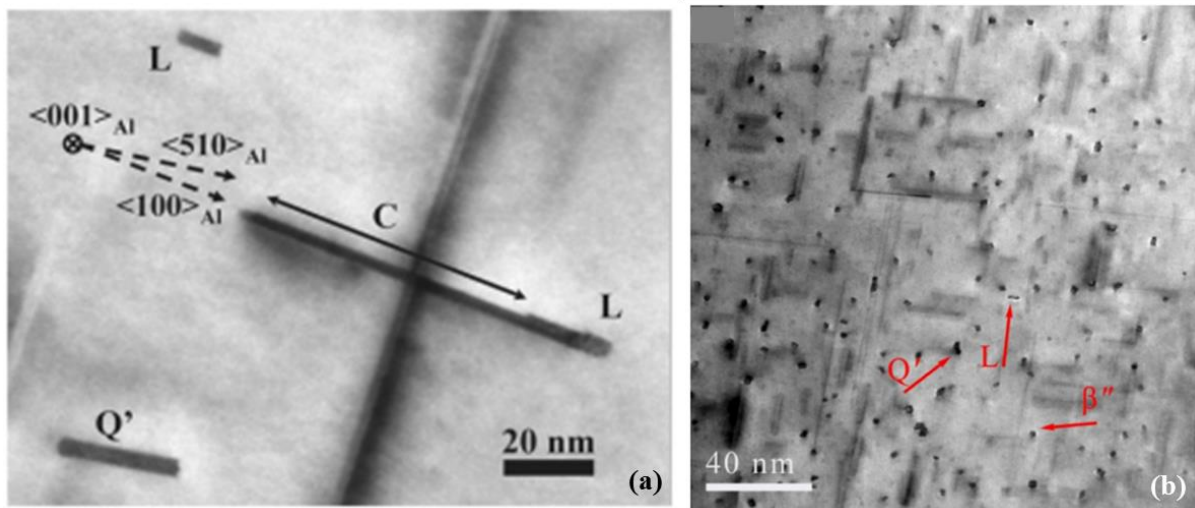


FIGURE 1.13 – Microstructure d'un alliage Al-Mg-Si-Cu (a) d'après [73] ; (b) d'après [32].

1.3. Effets d'irradiation sur les alliages Al-Mg-Si-(Cu)

1.3.1. Généralités sur l'irradiation : création de dommages et stabilité des phases

Un matériau choisi comme composant de structure dans un réacteur nucléaire sera soumis à un fort flux de neutrons. Ces derniers créent du dommage dans le matériau à l'origine de modifications microstructurales et pouvant à terme altérer ses propriétés mécaniques. Cette étude bibliographique propose donc de décrire ces dommages d'irradiation et leur conséquence sur la précipitation des matériaux nano-structurés.

1.3.1.1. Dommages d'irradiation

Interaction neutron-matière

Lors d'une irradiation en réacteur, les neutrons issus des réactions de fission entrent en collision avec les noyaux des atomes du matériau irradié. Lorsque le neutron choque un atome cible se trouvant sur son trajet, il lui transfère une quantité de mouvement pouvant être à l'origine de l'éjection de son site. Le premier atome cible d'un neutron se nomme PKA (primary knock-on atom). L'énergie maximale transférée par le neutron au PKA est généralement de l'ordre d'une dizaine de keV [74] et se calcule par la formule :

$$T_{max} = 4E_n \frac{m_n m_c}{(m_c + m_n)^2} \quad 1.1$$

avec m_n la masse du neutron, m_c la masse de l'atome cible et E_n l'énergie du neutron incident.

Pour que l'atome cible soit éjecté de son site cristallin, l'énergie transférée par le neutron doit être supérieure à une énergie critique permettant de rompre ses liaisons avec ses plus proches voisins. Cette énergie critique est également appelée énergie seuil de déplacement de l'atome, et est notée E_d . En d'autres termes, si $T_{max} > E_d$, l'atome est déplacé hors de son site laissant derrière lui un site vacant appelé aussi lacune. Doté d'une énergie cinétique, le PKA poursuit son trajet et entre en collision avec d'autres atomes de la maille. Ces chocs successifs le ralentissent jusqu'à le stopper. Il se replace alors soit dans un site initialement vacant soit en position interstitielle créant ainsi une paire de Frenkel lacune-interstitiel. En revanche, si l'énergie transférée est inférieure à l'énergie seuil de déplacement, l'atome cible n'est pas éjecté de son site. Il oscille autour de sa position d'équilibre et l'énergie transférée est dissipée sous forme de phonons à l'origine d'un échauffement local.

Cascades de déplacements d'atomes

Lors de son déplacement, le PKA entre en collision avec d'autres atomes de la maille et leur transfère une partie de son énergie. Les collisions successives qui en résultent sont à l'origine d'une cascade de déplacements d'atomes. Kinchin et Pease [75] ont proposé une méthode permettant de calculer le nombre d'atomes déplacés dans une cascade. Ils considèrent qu'au cours du choc, l'atome transmet en moyenne la moitié de son énergie aux différents atomes qu'il rencontre. Le PKA va donc transmettre une énergie valant $T_{\max}/2$ à l'atome qu'il choque. L'atome choqué par le PKA va à son tour transmettre la moitié de son énergie à l'atome avec lequel il rentre en collision soit $T_{\max}/4$ et ainsi de suite. Kinchin et Pease [75] montrent que le nombre moyen d'atomes déplacés vaut $\nu_{KP} = \frac{T}{2E_d}$. Ce modèle a ensuite été repris et modifié par Norgett, Robinson et Torrens [76] donnant l'équation :

$$\nu_{NRT} = \frac{0,8T}{2E_d} \quad 1.2$$

Le facteur correctif 0,8 ajouté dans le modèle NRT correspond à la prise en compte des dissymétries des fins de branche des cascades [77]. Grâce à la formule ν_{NRT} , il est possible de mesurer le dommage occasionné par l'irradiation en calculant le nombre de fois qu'un atome de la cible s'est déplacé. Il se mesure en dpa (déplacements par atome) et se calcule suivant l'expression [78,79] :

$$dpa = \Phi \int_0^{T_{\max}} \nu_{NRT}(T) \frac{\partial \sigma}{\partial T}(E_n(x), T) dT \quad 1.3$$

avec Φ le flux de neutrons d'énergie E_n , σ la section efficace d'interaction élastique entre le neutron et le PKA, $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ correspondant donc à la probabilité que le projectile transfère l'énergie T à l'atome cible.

Des modélisations par dynamique moléculaire ont permis de simuler la formation et l'évolution des cascades au cours du temps. La Figure 1.14. présente les résultats obtenus pour une cascade de déplacements d'atomes de tungstène ($E_{PKA} = 150\text{keV}$). L'image (1) de la Figure 1.14 représente l'amorçage de la cascade par collision du PKA avec d'autres atomes de la maille. Le cœur de la cascade est alors constitué de sites vacants et d'atomes déplacés dotés d'une certaine énergie. Au fur et à mesure que le nombre d'atomes déplacés grandit (images (2) et (3)), l'énergie déposée dans le cœur s'élève augmentant la température. La zone est alors très désordonnée et atteint quasiment un état de fusion. Ce phénomène appelé pic thermique correspond à l'image (4). Il s'ensuit une étape dite de trempe pendant laquelle un équilibre thermodynamique s'instaure. Les atomes retrouvent soit leur

site initial ou bien s'insèrent dans une autre position. Des lacunes et des interstitiels sont ainsi formés et vont, en grande partie, se recombier en cœur de la cascade (images (5) et (6)). Les défauts restant sont appelés défauts « survivants ». La cascade s'arrête lorsque tous les défauts survivants ont quitté le volume de la cascade ou lorsqu'une nouvelle cascade commence dans la même région. Ces étapes durent environ une dizaine de picosecondes. Une fois hors de la cascade, les défauts survivants diffusent et interagissent avec leur environnement.

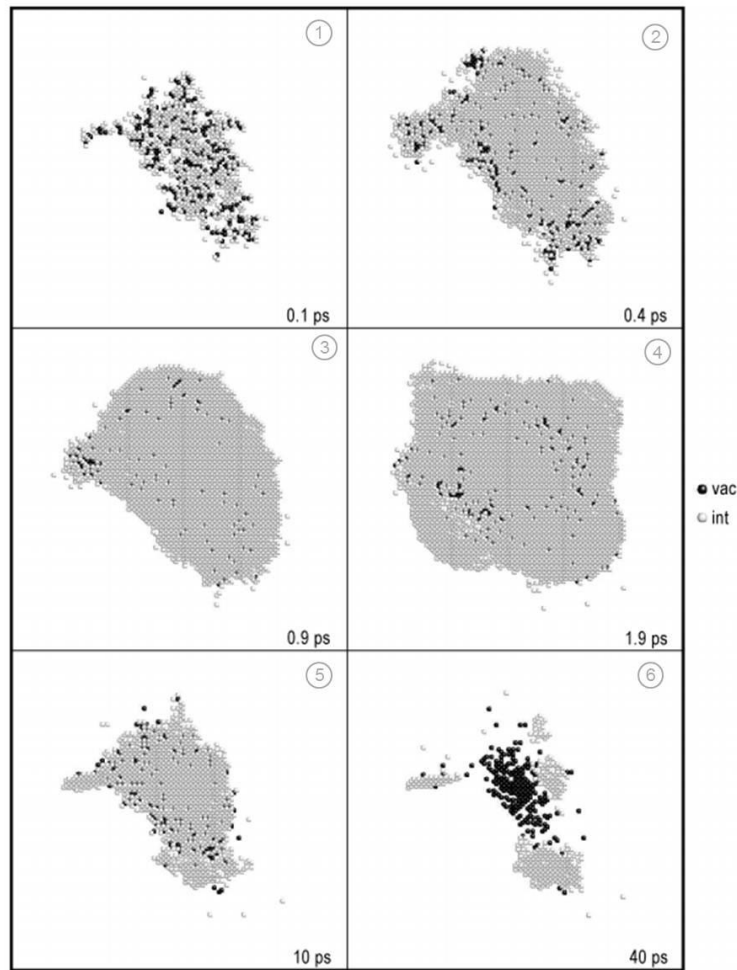


FIGURE 1.14 - Modélisation par dynamique moléculaire d'une cascade de déplacements d'atomes dans du W ($E_{PKA} = 150\text{keV}$) (d'après [80]).

Nature et diffusion des défauts ponctuels

Lors de leur diffusion, plusieurs alternatives s'offrent aux défauts ponctuels survivants à la cascade pour évoluer. Ils peuvent se recombier (cas des défauts opposés), s'agglomérer en amas bidimensionnels, comme les boucles de dislocation lacunaires et interstitielles, ou tridimensionnels comme les cavités ou bien s'annihiler sur des puits comme les joints de grains, les interfaces, les surfaces libres ou les dislocations. Leur concentration au cours du temps est donc contrôlée par les

phénomènes compétitifs de germination et disparition par interactions sur d'autres défauts. Il est possible de modéliser l'évolution de leur concentration par des équations cinétiques comprenant un terme de génération de défauts, G et des termes d'annihilation régis par des constantes cinétiques K appelées forces de puits. Il est également important de noter que l'évolution de concentration des lacunes dépend de la concentration en interstitiels et vice versa. Ceci conduit au système d'équations différentielles couplées suivant [74,81] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dc_v}{dt} = G_v - R_{iv} (D_v + D_i) c_i c_v - \sum_j K_{j,v} D_v c_v + \sum_j K_{j,v} D_v c_{vj}^e \\ \frac{dc_i}{dt} = G_i - R_{iv} (D_i + D_v) c_i c_v - \sum_j K_{j,i} D_i c_i \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 1.4 \\ 1.5 \end{array}$$

avec R_{iv} le terme de recombinaison mutuelle, K_j les forces de puits de type j (j : dislocations, interfaces...). Le terme $\sum_j K_{j,v} D_v c_{vj}^e$ correspond aux lacunes redistribuées dans la matrice par des dislocations, des surfaces libres... sous l'effet de la thermique (cas des irradiations à haute température). Les coefficients de diffusion des lacunes D_v et interstitiels D_i peuvent se calculer suivant l'équation :

$$D_\alpha = D_0 \exp \left(\frac{-E_{m_\alpha}}{k_B T} \right) \quad 1.6$$

$\alpha = v$ ou i , D_0 est un facteur pré-exponentiel, E_m est l'énergie de migration des défauts, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température d'irradiation. En fonction de la température d'irradiation, les régimes contrôlant la diffusion des défauts seront différents. En effet, à basse température, la migration des défauts est très faible permettant la prédominance des effets balistiques. Cependant, plus la température augmente plus la diffusion des défauts augmente. Leur concentration est alors contrôlée par leur taux de production et leur recombinaison. A haute température, la migration des défauts vers les puits prédomine aux dépens de leur recombinaison et agglomération. A très haute température, la diffusion peut être considérée comme étant purement thermique. La Figure 1.15 représente ces différents régimes de diffusion en fonction de la température d'irradiation.

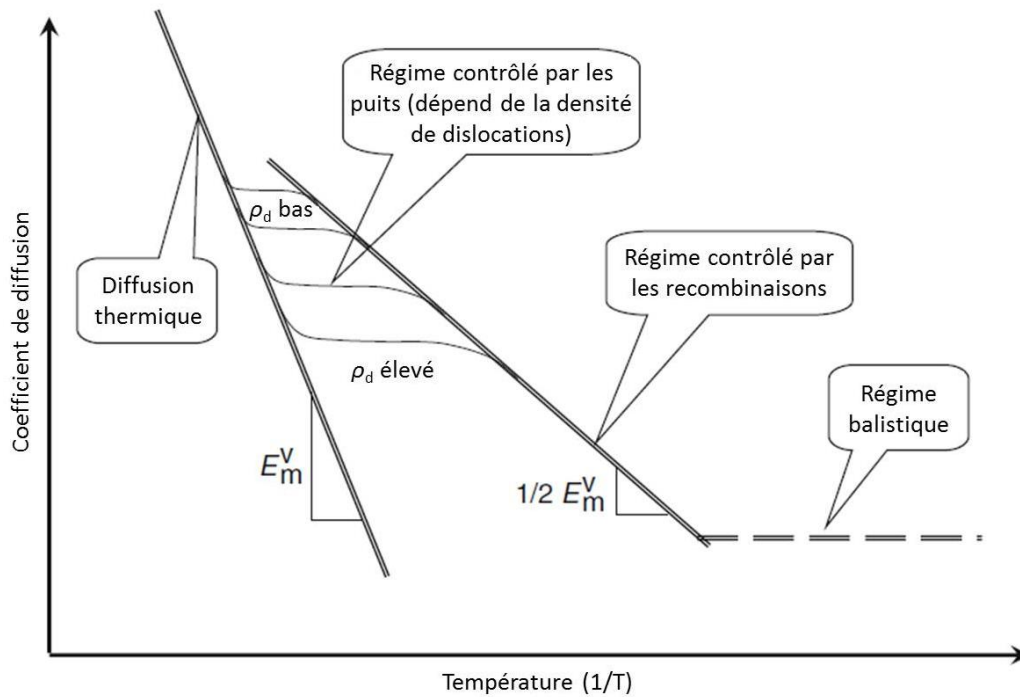


FIGURE 1.15 – Evolution du coefficient de diffusion thermiquement activée en fonction de la température d'irradiation (d'après [74]).

A titre d'exemple, la Figure 1.16 présente l'évolution de la concentration en défauts lors d'une irradiation à faible température (de l'ordre de $0,3.T_f$ (T_f (Al) : 933K)) et faible force de puits. Ce graphique est obtenu à partir de la résolution des équations 1.4 et 1.5 et montre différentes étapes :

- Pour $0 < t < \tau_1$, la même quantité de lacunes et d'interstitiels est créée. Leur concentration augmente de façon linéaire jusqu'à une certaine valeur. Durant cette période, la concentration en défauts est trop faible pour permettre leur recombinaison mutuelle. Ils n'ont pas le temps non plus de former des agglomérats ou de diffuser vers les puits.
- Pour $\tau_1 < t < \tau_2$, la concentration en défauts atteinte est suffisante pour permettre leur recombinaison mutuelle. Un équilibre se crée entre création et recombinaison à l'origine d'un état stationnaire.
- Pour $\tau_2 < t < \tau_3$, les interstitiels se mettent à diffuser vers les puits ou bien forment des amas aux dépens de leur recombinaison avec les lacunes. Ceci engendre une diminution de la concentration en interstitiels et une augmentation de la concentration en lacunes.
- Pour $t > \tau_3$, les lacunes diffusent à leur tour. La concentration en lacunes et interstitiels atteint un régime stationnaire. Dans ce cas, $D_i C_i \approx D_v C_v$, les interstitiels diffusent plus rapidement que les lacunes, mais celles-ci sont en plus grande quantité.

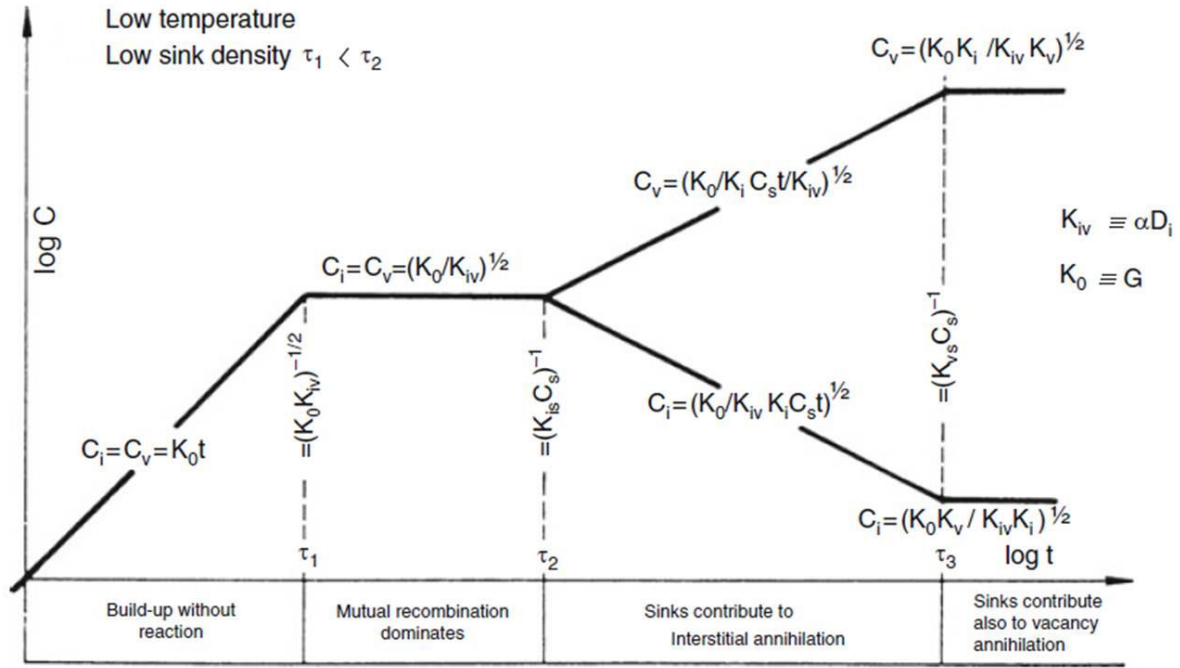


FIGURE 1.16 - Evolution de la concentration des défauts ponctuels lors d'une irradiation basse température et de faible densité de puits (d'après [74], [81–83]).

Diffusion accélérée par l'irradiation

La diffusion des défauts ponctuels sous irradiation est à l'origine de plusieurs phénomènes pouvant entraîner des évolutions notables de la microstructure. Il faut donc impérativement connaître son influence sur le système selon les conditions d'irradiation. La diffusion thermiquement activée des défauts ponctuels est décrite selon la loi de Fick, reliant gradient de concentration et flux de matière. La création sous irradiation en forte quantité de ces défauts ponctuels (plus forte qu'après simple traitement thermique) contribue au phénomène d'accélération de la diffusion par l'irradiation. Ce phénomène est régi par un coefficient de diffusion D^{irr} qui se calcule suivant l'équation [83] :

$$D^{irr} = D_i C_i + D_v C_v \quad 1.7$$

Les coefficients de diffusion et les concentrations en défauts sont déterminés à partir des équations 1.4, 1.5 et 1.6 écrites précédemment. Notons également que Fortuna et al. [84] présentent une équation permettant de calculer le terme $D_\alpha C_\alpha$ ($\alpha = v$ ou i), en tenant compte de l'équilibre entre création des défauts et annihilation à la surface. Donc, en régime stationnaire dans le cas où $D_i C_i \approx D_v C_v$ (Figure 1.16) et dans le cas où toutes les lacunes créées diffusent, l'équation s'écrit :

$$D_v C_v \approx D_i C_i = \zeta v_f \Phi h \Omega \quad 1.8$$

avec ζ le terme d'efficacité de la cascade (facteur lié aux phénomènes ayant lieu lors du pic thermique au cœur des cascades [85]), Ω le volume atomique, Φ le flux d'irradiation, h l'épaisseur du spécimen irradié et ν_f le nombre moyen de paires de Frenkel produites par projectiles. A partir de cette formule et en reprenant l'équation 1.7, il est possible de remonter à une valeur de D^{irr} .

1.3.1.2. Stabilité des phases sous irradiation

L'irradiation peut affecter la stabilité des précipités de différentes façons. Elle peut les désordonner, les déstabiliser par enrichissement ou appauvrissement local en solutés de telle sorte que leur limite de solubilité est franchie, ou bien les dissoudre par éjection balistique [83]. Cette section propose de détailler les différents impacts de l'irradiation sur la stabilité des phases.

Modèles considérant la dissolution balistique unidirectionnelle

Les modèles de dissolution balistique prennent en compte l'éjection balistique d'un atome de soluté depuis le précipité vers la matrice ainsi que sa diffusion vers les puits ou autres particules.

Le modèle de **Nelson, Hudson et Mazey** [86], considère que lorsqu'un atome de soluté présent dans le précipité est éjecté par choc balistique, il est redistribué instantanément n'importe où dans la matrice. La distance de relocalisation est donc supposée infinie. L'atome de soluté éjecté va alors diffuser dans la matrice et enrichir les précipités qu'il est susceptible de rencontrer. Nelson et al. [86] prédisent qu'il existe un rayon seuil des précipités sous irradiation au-delà duquel les précipités vont rétrécir et en deçà duquel ils vont grossir. Les précipités atteindront ainsi une valeur de rayon finie. Le modèle NHM présente toutefois des limites comme une distance de relocalisation physiquement impossible (infinie) et l'absence de considération de germination de précipités.

Ce modèle a donc été repris et amélioré par plusieurs autres chercheurs comme **Brailsford** [87] et **Wilkes** [88]. Leurs modèles s'appuient toujours sur le couplage entre les effets balistiques et la diffusion des solutés. Cependant, après éjection balistique, les solutés ne sont plus répartis n'importe où dans la matrice mais dans une zone précise. Dans le modèle de Brailsford, les solutés sont redistribués à un taux constant dans une coquille concentrique de rayon λ autour de chaque précipité. Ils prédisent le même phénomène que le modèle NHM soit une croissance des petits précipités et un affinement des gros précipités à condition que λ soit grand. Ce modèle néglige encore la germination de nouvelles phases ce qui n'est pas le cas du modèle de Wilkes. Ce dernier considère que chaque précipité (tous sphériques et de même taille), est compris dans une cellule de matrice de rayon R . Les

atomes éjectés de la surface du précipité sont uniformément déposés dans la cellule. Une sursaturation en solutés provenant de la dissolution du précipité est visible au plus près de la surface de celui-ci qui rétrécit. Ces solutés vont ensuite diffuser et, si leur concentration dépasse une certaine valeur, peuvent précipiter à nouveau. Le modèle de Wilkes est illustré sur le schéma de la Figure 1.17.

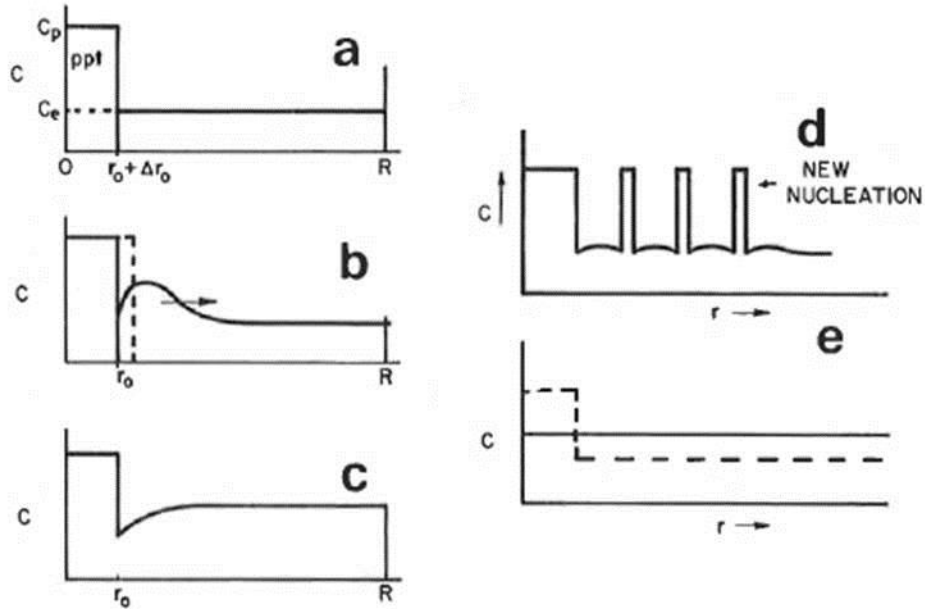


FIGURE 1.17 - Schéma représentant les variations de concentrations en soluté dans la matrice après éjection des atomes du précipité de rayon $r_0 + \Delta r$ par les cascades : a) avant irradiation, b) début d'éjection des atomes de la surface et sursaturation en solutés près de l'interface qui vont diffuser dans la matrice, c) sursaturation uniforme en solutés dans la matrice et équilibre entre dissolution du précipité et diffusion des solutés, d) sursaturation en solutés permettant la précipitation d'amas, e) dissolution totale du précipité (d'après [88]).

Le modèle de **Frost et Russell** [89,90] est également basé sur le modèle cellulaire décrit par Wilkes, mais dans leur modèle, chaque précipité, sphérique et de même rayon, est considéré comme étant au centre d'une sphère de rayon L . Pour décrire l'éjection balistique, Frost et Russell considèrent une distance de relocalisation des atomes finie et isotrope. Ils introduisent alors un terme de génération G correspondant au taux de solutés relocalisés dans la matrice. La diffusion des solutés est donc régie par une loi de diffusion classique (loi de Fick) à laquelle est ajouté le terme de génération dû à l'éjection balistique. Ils en déduisent une valeur de concentration en solutés maximale atteinte à l'état stationnaire dans la matrice. Ce modèle a ensuite été repris par **Heinig et Strobel** [91] qui ont amélioré le terme source G introduit par Frost et Russell. Ils décrivent le comportement de nano-amas sous irradiation aux ions en considérant l'équilibre entre les processus d'attachement et de détachement des solutés à l'interface précipité/matrice. A l'état stationnaire, la concentration en solutés autour des nano-amas se calcule à partir de l'équation de diffusion ci-dessous :

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} C(r) \right) = \Phi W_{R_0} (r - R_0) \quad 1.9$$

Φ étant le flux d'irradiation, W_{R_0} la distribution spatiale de solutés hors de l'amas qui est obtenue à partir de la probabilité d'éjection des atomes dans la matrice par chocs balistiques, R_0 le rayon de l'amas, D le coefficient de diffusion des atomes de l'amas dissous dans la matrice. Le terme W_{R_0} correspond au terme de génération amélioré introduit par Frost et Russell. Les conditions aux limites de l'équation 1.9 sont données à $r = R_0$ et $r \rightarrow \infty$ par la relation de Gibbs-Thomson ($C(R_0) = C_\infty(1 + R_c / R_0)$) et par la conservation de masse. La solution de l'équation 1.9 réduite à son comportement asymptotique est la suivante :

$$C^I(R_0) = C_\infty^I \left(1 + \frac{R_c^I}{R_0} \right) \quad 1.10$$

avec :

$$C_\infty^I = C_\infty (1 + \Delta) \quad 1.11$$

$$R_c^I = \left(R_c - \frac{5\lambda\Delta}{4} \right) / (1 + \Delta) \quad 1.12$$

$$\Delta = \frac{q\Phi\lambda^2}{DC_\infty} \quad 1.13$$

A l'état stationnaire, la concentration à l'interface amas/matrice dépend donc du terme Δ comprenant le flux d'irradiation Φ , le coefficient de diffusion D des atomes de solutés dissous dans la matrice, la distance moyenne de déplacement λ et le taux de mélange à l'interface q . A partir de cette solution, Heinig et Strobel décrivent trois régimes différents suivant la température d'irradiation. Leurs prédictions sont équivalentes à celles énoncées par Frost et Russell et sont les suivantes :

- A haute température, le régime d'attachement prédomine. La concentration en solutés à l'interface suit la loi de Gibbs-Thomson. L'évolution de taille des amas est contrôlée par le phénomène classique de murissement d'Ostwald, les gros précipités grossissent aux dépens des plus petits. La taille moyenne des amas augmente (Figure 1.18.a.).
- A basse température, le régime de détachement prédomine. Les atomes de solutés sont soumis à l'éjection balistique. Plus le précipité est gros plus la concentration en solutés relocalisés à l'interface est grande. La diffusion de ces solutés va entraîner le grossissement des petits

précipités aux dépens des gros. Il s'agit du mûrissement d'Ostwald inverse. La distribution de taille des amas est monodisperse (Figure 1.18.b.).

- Les simulations Monte Carlo montrent qu'un troisième régime est possible. A très basse température, les amas seront entièrement dissous. La concentration en solutés dans la matrice est alors tellement élevée que la germination de nouveaux clusters associée à du mûrissement d'Ostwald inverse peut avoir lieu. La distribution de précipités est monodisperse et leur taille moyenne diminue (Figure 1.18.c.).

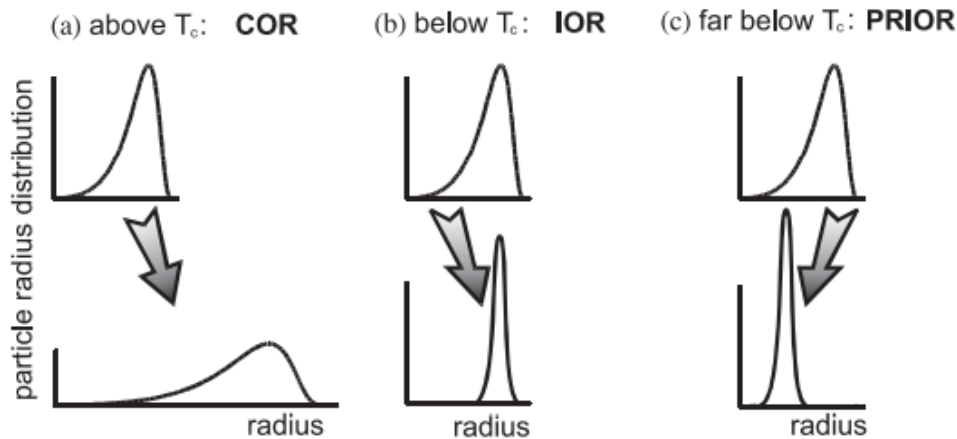


FIGURE 1.18 – Schémas illustrant les trois régimes d'évolution de taille des amas, (gauche) mûrissement d'Ostwald, (centre) mûrissement d'Ostwald inverse et (droite) association précipitation-mûrissement d'Ostwald inverse (d'après [91]).

Modèle de la température effective

Tous les modèles décrits précédemment traitent des effets couplés de la diffusion balistique et de la diffusion activée thermiquement par des équations d'évolution de rayon de précipités sphériques. Ces modèles sont localisés (précipités ou zones amorphes) et considèrent que les événements de relocalisation forcée ne transportent les atomes de solutés que du précipité vers la matrice. Dans son modèle, Martin [92] généralise à l'alliage tout entier la compétition entre la diffusion balistique et la diffusion thermiquement activée. L'expression du flux total de solutés utilisée n'est autre que la somme du flux balistique et du flux de solutés conduit par le gradient de potentiel chimique :

$$J^{tot} = J^{th} + J^b \quad 1.14$$

En remplaçant les flux par leur expression, il obtient une équation dépendant de l'énergie libre effective du système. A partir de l'expression de cette énergie libre effective, il conclut que l'effet balistique augmente l'entropie de configuration ce qui est équivalent à une augmentation de la

température effective du système soumis à irradiation. Autrement dit, la configuration d'équilibre d'une solution solide à la température T sous irradiation correspond à la configuration que cette même solution solide aurait atteint hors irradiation à la température T' , température effective. Cette dernière s'écrit :

$$T' = T(1 + \Delta) \text{ avec } \Delta = \frac{\tilde{D}_b}{\tilde{D}_{irr}} \quad 1.15$$

\tilde{D}_{irr} étant le coefficient d'interdiffusion accélérée par irradiation et \tilde{D}_b le coefficient de diffusion balistique. Il définit ce dernier selon l'équation :

$$\tilde{D}_b = \frac{R^2 \Gamma_b}{6} \quad 1.16$$

Γ_b correspond à la fréquence de relocalisation balistique par atome. Elle est proportionnelle au flux d'irradiation et à la section efficace de relocalisation σ_r , R étant la distance de relocalisation.

Dans l'équation 1.15, Δ dépend de la température et du flux d'irradiation ainsi que des paramètres de l'alliage. C'est une fonction décroissante de la température : plus la température est haute, plus l'entropie de configuration est élevée, moins la contribution des sauts balistiques est importante ($T' \sim T$). Plus la température d'irradiation baisse, plus la température effective T' croît de manière abrupte, si bien que T' peut dépasser la température réelle de solvus du système. L'évolution de T' en fonction de T est présentée sur la Figure 1.19. Appliqué aux précipités, ce modèle montre que leur stabilité sous irradiation est régie par la compétition entre l'éjection balistique (au plus proche voisin) et leur restauration par diffusion thermiquement activée.

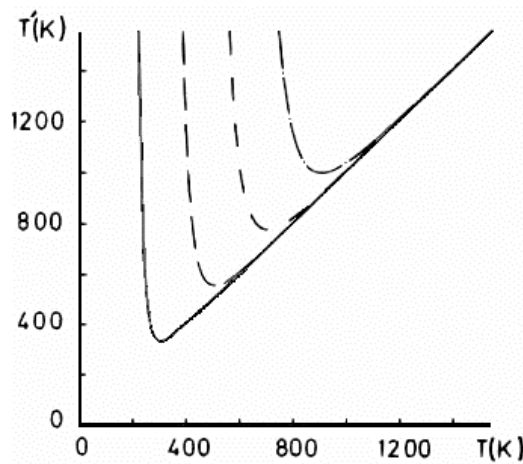


FIGURE 1.19 - Evolution de la température effective T' en fonction de la température d'irradiation T , pour une valeur fixe de $\Delta_0 = 10^{-6}$ et différentes valeurs de $E_\Delta \sim E_{mig}/2$ (0,3eV ; 0,5 eV ; 0,7 eV et 0,9eV) (d'après [92]).

Transition ordre/désordre

L'irradiation peut induire du désordre et de l'ordre au sein de phases respectivement ordonnées et désordonnées avant irradiation [93]. Nelson et al. [86], montrent que sous l'effet des cascades, l'ordre au sein de précipités est détruit ce qui est à l'origine de zones de forte concentration en solutés. Néanmoins sous l'effet de la diffusion en grande quantité de lacunes et d'interstitiels, ces zones désordonnées vont se réordonner.

L'amorphisation de phases cristallines et inversement sont aussi des phénomènes visibles après irradiation mais que nous ne développerons pas dans cette section.

Ségrégation et précipitation induite par irradiation

La production en continu de défauts diffusant et s'éliminant aux puits crée des flux de défauts permanents. Des couplages entre ces flux et des flux de solutés peuvent entraîner des modifications locales de chimie, un phénomène également appelé ségrégation induite par irradiation (RIS) [94,95]. Anthony [94] a été un des premiers à prédire ces phénomènes de ségrégation sous irradiation, déjà observés dans des alliages d'aluminium trempés. Ces phénomènes furent ensuite observés par Okamoto et al. [96] dans des aciers austénitiques irradiés aux ions Ni. Dans son explication du phénomène, Anthony considère un couplage entre flux de lacunes et flux de solutés dans un alliage binaire A-B. Deux cas se présentent :

- Les flux de A et B sont dans le sens opposé au flux de lacunes, ces dernières se dirigeant vers le puits. Le puits sera alors enrichi en B si le coefficient de diffusion de B est inférieur à celui de A et inversement. Il s'agit de l'effet Kirkendall¹ inverse (Figure 1.20.a.).
- Les flux de A et B ne sont pas dans le même sens et B a une forte affinité avec les lacunes. Un complexe B-V se forme. Les lacunes vont donc entraîner B vers le puits provoquant l'enrichissement de ce dernier en B. Il s'agit du phénomène de « solute drag » (Figure 1.20.b).

¹ Effet Kirkendall : le flux de lacunes compense la différence de gradient de concentration entre deux espèces A et B ne diffusant pas à la même vitesse.

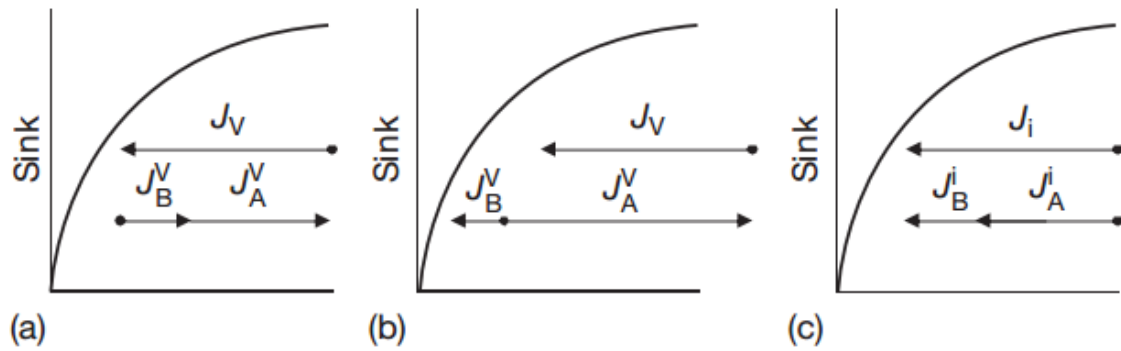


FIGURE 1.20 - Ségrégation induite par irradiation. (a) Flux de solutés et flux de lacunes dans le sens inverse, enrichissement du puits en B si $D_{VB} < D_{VA}$. (b) B entraîné par les lacunes au puits. (c) Couplage flux de solutés et flux d'interstitiels, enrichissement du puits en B si $D_{IB} > D_{IA}$ (d'après [95]).

Les interstitiels peuvent également induire une RIS par couplage de flux d'interstitiels et de solutés se dirigeant dans le même sens vers les puits [95,97] (Figure 1.20.c.).

La ségrégation peut également être à l'origine de la précipitation d'amas d'hors équilibre. En effet, lorsque la concentration en solutés près des puits dépasse la limite de solubilité, ces derniers peuvent précipiter. Il s'agit du phénomène de précipitation induite par irradiation (RIP). RIP a déjà été observée par Barbu et al. [98] dans les alliages dilués Ni-Si sous la forme de phases γ' -Ni₃Si présentes sur des dislocations ou boucles de dislocation interstitielles mais également au niveau de surfaces libres [99]. Cette précipitation est hétérogène. Mais ceci n'est pas toujours le cas. La précipitation de phases cohérentes et distribuées de façon homogène dans le matériau a été observée par Cauvin et Martin [100,101] dans l'alliage Al-Zn.

Il est important de noter également la possible déstabilisation de l'interface des précipités par ces phénomènes de ségrégation. En effet, l'interface incohérente ou désordonnée précipité/matrice est un puits de défauts pouvant donc être sujette à de la ségrégation induite par irradiation [102].

1.3.2. Stabilité de l'alliage 6061-T6 en condition réacteur

Le RJH est conçu pour fournir un flux de neutrons plus élevé que celui du réacteur Osiris avec un spectre plus rapide au cœur. Les emplacements centraux posséderont une composante en neutrons rapides importante répondant aux besoins des recherches sur les matériaux des réacteurs de la Génération IV. Les emplacements en périphérie auront un spectre mixte avec un flux de neutrons thermiques important en réflecteur notamment pour les expériences combustibles. Les deux contributions du spectre engendreront des évolutions microstructurales dans les alliages d'aluminium.

Les effets dus à la composante rapide du spectre de neutrons ($E > 0,907$ MeV pour RJH) ont largement été étudiés dans la section précédente. Le choc entre neutrons rapides et atomes induit des cascades de déplacements menant à la formation des défauts d'irradiation : les interstitiels et les lacunes. Précédemment, il a été énoncé que ces défauts peuvent s'agglomérer en amas bidimensionnels comme les boucles de dislocation et tridimensionnels comme les cavités ce qui est le cas de l'alliage 6061-T6 irradié aux neutrons. Les neutrons rapides n'induisent pas que la création de défauts mais également des réactions nucléaires. En effet, de l'hydrogène se crée par réaction (n,p) et de l'hélium par réaction (n, α) sur l'aluminium 27. L'hydrogène et l'hélium forment des bulles de gaz qui ont été observées au niveau des joints de grains [103]. Il est important de noter également que les chocs balistiques dus aux neutrons rapides ont un impact potentiel direct sur les phases, notamment les phases nanométriques β'' . Il existe par ailleurs une indétermination sur la stabilité de ces dernières sous irradiation. En effet, Farrell et al. [104] affirment qu'elles ne sont pas altérées par l'irradiation pour une fluence rapide de $1,3 \cdot 10^{23}$ n/cm² vu que des taches de diffraction correspondant à ces dernières sont observées suivant l'orientation [100], tandis que Weeks et al. [105] n'observent plus d'aiguilles mais des sphères et en concluent que les phases type β'' ont été dissoutes pour une fluence rapide de $2 \cdot 10^{22}$ n/cm². Ces études montrent un manque d'informations sur la caractérisation chimique et structurale des objets observés après irradiation aux neutrons qui permettrait de lever le doute sur la stabilité des phases.

L'autre partie du spectre de neutrons, la partie thermique, induit d'autres phénomènes non décrits dans la section précédente. En effet, dans les alliages d'aluminium, les neutrons thermiques, moins énergétiques que les rapides ($E < 0,625$ eV pour RJH), sont à l'origine d'un enrichissement en Si. Cet enrichissement s'explique par la transmutation de ²⁷Al en ²⁸Al qui, par désintégration β^- , se transforme en ²⁸Si. Une fois la limite de solubilité de Si dans l'Al atteinte, les atomes de Si sont susceptibles de précipiter sous la forme de nano-phases sphériques qui participent au gonflement de l'alliage [104–107]. La Figure 1.21.a et la Figure 1.21.b présentent l'alliage 6061-T6 avant et après irradiation aux neutrons dans HFBR (High Flux Beam Reactor) [105]. Les aiguilles présentes avant irradiation ont totalement disparu au profit de phases sphériques. Ces dernières sont décrites comme étant pures en Si. Cependant une indétermination existe sur leur structure. En effet, Weeks et al. [105] affirment qu'elles sont amorphes ce qui est dû à la présence d'anneaux sur les clichés de diffraction, tandis que Farrell et al. [108] les voient cristallines. Le Si formé par transmutation est également observé dans les alliages de la série 5000 choisis comme matériau de structure dans plusieurs réacteurs (comme l'alliage 5754 (AG3NET) utilisé dans le réacteur Osiris). Ces alliages ne contiennent pas de Si initialement (aucune phase de type β), le Si créé par transmutation précipite donc dans un premier temps avec le Mg en solution solide pour former des précipités nanométriques identifiés comme étant des phases Mg₂Si dans l'alliage 5052 par Farrell [109]. Des taches de diffraction appartenant à de tels précipités sont observées suivant l'orientation [100], cependant aucune analyse chimique ni

structurale ne le confirme. King et al. [110] mentionnent également la production de phases Mg_2Si sous forme de plaquettes dans l'alliage 5052. Cette précipitation s'accompagne d'une augmentation de la résistance à la traction et d'une baisse de la ductilité de l'alliage [109].

La précipitation de Si par transmutation et la formation de cavités et de bulles d'He et d'H participent au gonflement de l'alliage. Le gonflement induit par l'enrichissement en Si est le plus important et est estimé à partir d'une loi des mélanges qui se base sur la densité des particules de Si et la densité de la matrice d'aluminium. Le gonflement dû aux cavités se déduit en soustrayant le gonflement engendré par le Si au gonflement total. Dans une étude de 1983, Farrell [111] compare le gonflement de l'alliage 6061-T6 à celui de l'alliage 1100-O et 5052-O (sans Si) ainsi qu'à l'aluminium pur irradié dans le cœur de HFIR (High Flux Isotope Reactor). Les courbes illustrant ce dernier en fonction du flux de neutrons rapides sont présentées sur la Figure 1.21.c. Dans cette étude, la quantité de précipités riches en Si formés n'est pas importante. Le gonflement est principalement dû à la présence des cavités. L'alliage 6061-T6 résiste mieux au gonflement que l'alliage de la série 1000 et que l'aluminium pur. Ceci est dû à la présence des nano-phases durcissantes qui réduisent la germination des cavités. Cependant, l'alliage 6061-T6 est moins bon que l'alliage de la série 5000. Ceci peut s'expliquer par le fait que le gonflement de l'alliage de la série 5000 n'est pas dû aux cavités (peu denses dans cet alliage) mais seulement à la précipitation des phases Mg_2Si (n'induit a priori pas de gonflement) et des phases pures en Si à la suite de la transmutation d'Al en Si. Notons également que l'alliage 6061 à l'état « O » non revenu irradié dans HFIR résiste moins bien au gonflement mais reste plus ductile que l'alliage irradié à l'état T6 [104].

Les effets d'irradiation engendrés par les composantes rapides et thermiques du spectre neutronique évoluent suivant la valeur du rapport ϕ_{th}/ϕ_r (rapport des fluences de neutrons thermiques et rapides). Un rapport élevé (soit une faible composante rapide) induit une production de silicium sous la forme de nano-sphères très fines (autour de 10 nm de diamètre) réparties de façon homogène qui engendre une augmentation du durcissement et une perte de ductilité de l'alliage sans création de cavités. A contrario, un rapport faible engendrera une distribution de phases riches en Si plus grossières (diamètre autour de 25 nm) qui diminue le durcissement résultant et induit également la création de cavités [105,112]. La microstructure de l'alliage irradié à une fluence de 10^{27} n.m⁻² à 55°C est présentée sur la Figure 1.21.d. On y observe des cavités, quelques phases riches en Si et les nano-précipités de type β [107].

Dans le RJH, la dose reçue par le caisson sera de l'ordre de 10.10^{22} n_{th}.cm⁻² et 5.10^{22} n_r.cm⁻² ($\phi_{th}/\phi_r = 2$) en 10 ans de service, soit environ 72 dpa (calcul basé sur les conventions $E > 0.1$ MeV, $1.8 \cdot 10^{23}$ n_r.cm⁻² donnant 260 dpa [104]). Le casier sera lui soumis à une dose d'environ 288 dpa ($\phi_{th}/\phi_r =$

0,5). Au vu des valeurs concernant le casier, la formation de cavités et une distribution grossière des précipités de silicium sont attendues. Pour le caisson, une distribution fine de nano-phases riches en Si est attendue.

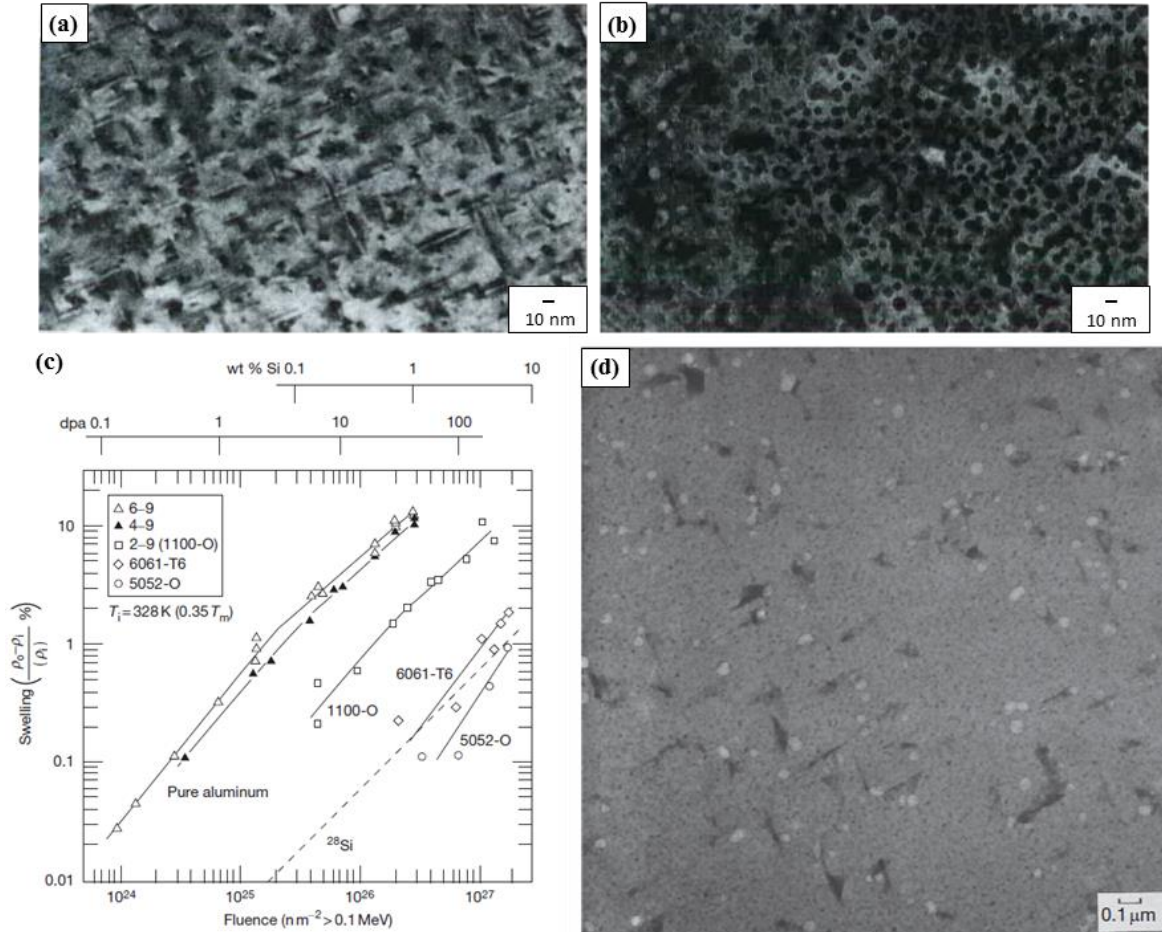


FIGURE 1.21 – Microstructure de l'alliage 6061-T6 irradié aux neutrons. (a) Alliage 6061-T6 non irradié [105] (b) Même alliage irradié aux neutrons dans HFBR ($\phi_{\text{rap}} = 2.10^{22} \text{ n/cm}^2$, $\phi_{\text{th}} = 4,2.10^{23} \text{ n/cm}^2$) [105]. (c) Gonflement d'alliages d'aluminium en fonction du flux de neutrons (irradiation dans HFIR) [111]. (d) Microstructure de l'alliage d'aluminium 6061-T6 irradié à forte composante rapide ($\sim 10^{27} \text{ n.m}^{-2}$ à 55°C) [107].

Le Tableau 1.6 résume les travaux menés par différents auteurs sur la caractérisation microstructurale et mécanique de l'alliage 6061-T6 irradié. Des rapports écrits par Farrell en 1995 [47] et 2001 [113] également disponibles donnent des informations sur la tenue mécanique (en traction, ténacité, fatigue, fluage, gonflement) de différents composants construits en alliage 6061-T6 irradiés respectivement au sein des réacteurs ANS (Advanced Neutron Source) et HFIR à source froide.

TABLEAU 1.6 - Récapitulatif des publications traitant de la caractérisation de l'alliage 6061-T6 sous irradiation aux neutrons.

Auteurs	Conditions d'irradiation	Caractérisations mécanique et microstructurale
<p>King R., Jostsons A. et Farrell K. [106] 1973</p>	<p>“High Flux Isotope Reactor” (HFIR) $\phi_{rap} (E > 0,1 \text{ MeV}) = 9,2 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$ $\phi_{th} (E < 0,025 \text{ eV}) = 1,2 \cdot 10^{23} \text{ n/cm}^2$ $\rightarrow \phi_{th} / \phi_{rap} = 1,3$ $T_{irr} = 60^\circ\text{C}$</p>	<p>Microstructure (μ) : - Précipitation de nano-phases de Si de 17nm de diamètre, densité de $1 \cdot 10^{22}/\text{m}^3$, gonflement $\rightarrow 0,34\%$. - Formation de cavités pour $\phi_{rap} > 2,8 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$, gonflement $\rightarrow 0,7\%$. - Nano-phases β non affectées (visibles en diffraction au MET).</p> <p>Mécanique (M) : - Essais de traction à T_{amb} - Augmentation du durcissement et perte de ductilité. - Rupture ductile transgranulaire.</p>
<p>Farrell, K. et Richt A. [114] 1975</p>	<p>HFIR $\phi_{rap} = 1,3 \cdot 10^{23} \text{ n/cm}^2$ $\phi_{th} = 3,1 \cdot 10^{23} \text{ n/cm}^2$ $\rightarrow \phi_{th} / \phi_{rap} = 2,5$ $T_{irr} = 55^\circ\text{C}$</p>	<p>μ : - Précipitation homogène de nano-sphères de Si de diamètre compris entre 15 et 25 nm \rightarrow gonflement de 1,5%. - Formation de cavités pour $\phi_{rap} > 6 \cdot 10^{22} \text{ n.cm}^2$, répartition hétérogène, taille comprise entre 20 et 300nm et faible densité \rightarrow gonflement faible. - Nano-phases β non affectées (visibles en diffraction au MET).</p> <p>M : - Essais de traction en température - Limite d'élasticité et résistance à la traction augmentent légèrement (x1,5). - Rupture ductile intergranulaire et déchirement transgranulaire.</p>

Farrell K. et King R. [104] 1978	HFIR $\phi_{rap} = 1,8.10^{23} \text{ n/cm}^2$ $\phi_{th} = 3.10^{23} \text{ n/cm}^2$ $\rightarrow \phi_{th} / \phi_{rap} = 1,7$ $T_{irr} = 55^\circ\text{C}$	μ : - Précipitation de nano-phases de Si de 23 nm de diamètre, densité : 2.10^{21} m^{-3} \rightarrow gonflement de 1,14%. - Formation de cavités de diamètre 52 nm distribuées uniformément en faible densité \rightarrow gonflement de 0,34%. - Nano-phases β non affectées (visibles en diffraction au MET). M : - Essais de traction en température - Forte augmentation de la limite d'élasticité (entre 50 et 65%). - Durcissement modéré. Perte de ductilité importante.
Weeks, J., Czajkowski C. et Tichler P. [115] 1990	« High Flux Beam Reactor » (HFBR) $\phi_{rap} (E > 0,1 \text{ MeV}) > 1,5.10^{22} \text{ n/cm}^2$ $\phi_{th} > 1.10^{23} \text{ n/cm}^2$ $\rightarrow \phi_{th} / \phi_{rap}$ entre 0,05 et 1,9 $T_{irr} = 60^\circ\text{C}$	μ : Précipitation de nano-phases de Si. M : - Essais de traction en température - Augmentation de la résistance à la traction et diminution de la ductilité. Plus le ratio ϕ_{th}/ϕ_{rap} est haut, plus ces deux phénomènes sont prononcés.
Weeks, J., Czajkowski C. et Farrell K. [105] 1992	HFBR $\phi_{rap} = 2.10^{22} \text{ n/cm}^2$ $\phi_{th} = 4,2.10^{23} \text{ n/cm}^2$ $\rightarrow \phi_{th} / \phi_{rap} = 20$ $T_{irr} = 60^\circ\text{C}$	μ : - Précipitation de nano-phases de Si plus fines (diamètre de 8nm) et amorphes (anneaux de diffraction) en forte densité. - Aucune cavité de formée. - Les nano-phases β ont été détruites par l'irradiation. M : - Essais de traction et mesures de ténacité à T_{amb} - Durcissement plus important que dans HFIR. - Diminution de la ductilité avec la fluence et perte de ténacité.
Alexander D. [116] 1993	HFIR $\phi_{rap} = 5,5.10^{21} \text{ n/cm}^2$ $\phi_{th} (< 0,625 \text{ eV}) = 1,1.10^{22} \text{ n/cm}^2$ $\rightarrow \phi_{th} / \phi_{rap} = 2$ $T_{irr} = 95^\circ\text{C}$	M : - Essais de traction et mesures de ténacité en température - Le durcissement augmente et la ductilité diminue.

Farrell [111] 1983	<p style="text-align: center;">HFIR</p> $\phi_{\text{rap}} = 1,8.10^{27} \text{ n/m}^2$ $\phi_{\text{th}} = 2,96.10^{27} \text{ n/cm}^2$ $\rightarrow \phi_{\text{th}} / \phi_{\text{rap}} = 1,64$ $T_{\text{irr}} = 95^\circ\text{C}$	<p>μ : - Aluminium pur \rightarrow cavités et précipités riches en Si (plus de précipités que de cavités).</p> <p>- Al 1100-O \rightarrow moins de cavités, elles ségrègent le long des joints de grains et sur les inclusions, du Si ségrège à leur interface à forte fluence.</p> <p>- AA6061-T6 \rightarrow Stabilité des Mg_2Si préexistants et précipitation des phases Si.</p> <p>- AA 5052-O \rightarrow Formation de Mg_2Si puis phases riches en Si à plus forte fluence. Quelques cavités.</p> <p>Comparaison du gonflement des alliages sur la Figure 1.21.</p>
-----------------------	--	---

1.3.3. Comportement de l'alliage sous irradiation aux ions

Comparées aux irradiations aux neutrons, celles aux particules chargées présentent l'intérêt d'obtenir de fortes doses d'irradiation en des temps raisonnables, de ne pas activer le matériau et de pouvoir faire varier les conditions d'irradiation : différentes températures, différentes doses et différents matériaux peuvent être testés. De même qu'aux neutrons, les irradiations aux ions vont induire des cascades de déplacements d'atomes par interaction élastique entre les noyaux de l'ion et de l'atome cible.

Peu d'articles traitent des évolutions microstructurales des alliages Al-Mg-Si sous irradiation aux ions mais ceux qui s'y intéressent montrent des résultats importants. Vaidya [117] a étudié la stabilité des phases dites β' - Mg_2Si sous irradiation aux ions Al^+ . Il a constaté la dissolution totale des phases à partir d'une certaine dose d'irradiation (au-delà de 10 dpa), qu'il interprète comme la dose nécessaire à la disparition des dislocations d'interface qui empêchaient la dissolution des phases.

Ueyama et al. [118,119] comparent la dureté d'un alliage Al-Mg-Si, à l'état mis en solution, irradié suivant différents ions à température ambiante avec ce même alliage non irradié à l'état T6. Les résultats mettent en évidence une augmentation rapide de la dureté du matériau avec la dose d'irradiation. Pour une irradiation aux ions Au^{5+} (16 MeV), la dureté passe de ~ 67 Hv à ~ 96 Hv en 3 heures d'irradiation (1.10^{15} ions/ cm^2). Ils expliquent cette augmentation de la dureté par la précipitation induite par irradiation d'amas riches en Mg et Si au sein de la solution solide observés en sonde atomique (Figure 1.22). Il est également intéressant de noter que la dureté maximale atteinte par le matériau irradié est plus élevée que la dureté maximale du matériau non irradié revenu à 180°C pendant plus de 10 heures. Les phases apparues sous irradiation seraient donc plus durcissantes que les

phases β'' issues du revenu. Ces amas sont, en effet, plus petits et en forte densité comparé aux aiguilles β'' .

Les alliages Al-Mg-Cu contenant une faible quantité de Si ont également fait l'objet d'une étude sous irradiation aux ions. Mitsuda et al. [120] ont effectué le même travail que celui décrit précédemment pour l'alliage Al-Mg-Cu irradié aux ions I^{3+} (10 MeV). De même, ils observent une augmentation de la dureté avec la dose d'irradiation et la dureté maximale atteinte par le matériau irradié est supérieure à celle du matériau revenu à 150 °C pendant une dizaine de jours (Figure 1.23). Pour expliquer cette augmentation de dureté sous irradiation, ils ont réalisé des analyses en sonde atomique et mettent en évidence la précipitation de phases d'environ 2 nm de diamètre contenant du Cu, du Mg, du Si et de l'Al après irradiation à une fluence de $1.10^{15}/\text{cm}^2$. Ces phases sont plus durcissantes que les aiguilles Mg_2Si et les plaquettes Al_2Cu formées après revenu à 150°C pendant 4 jours.

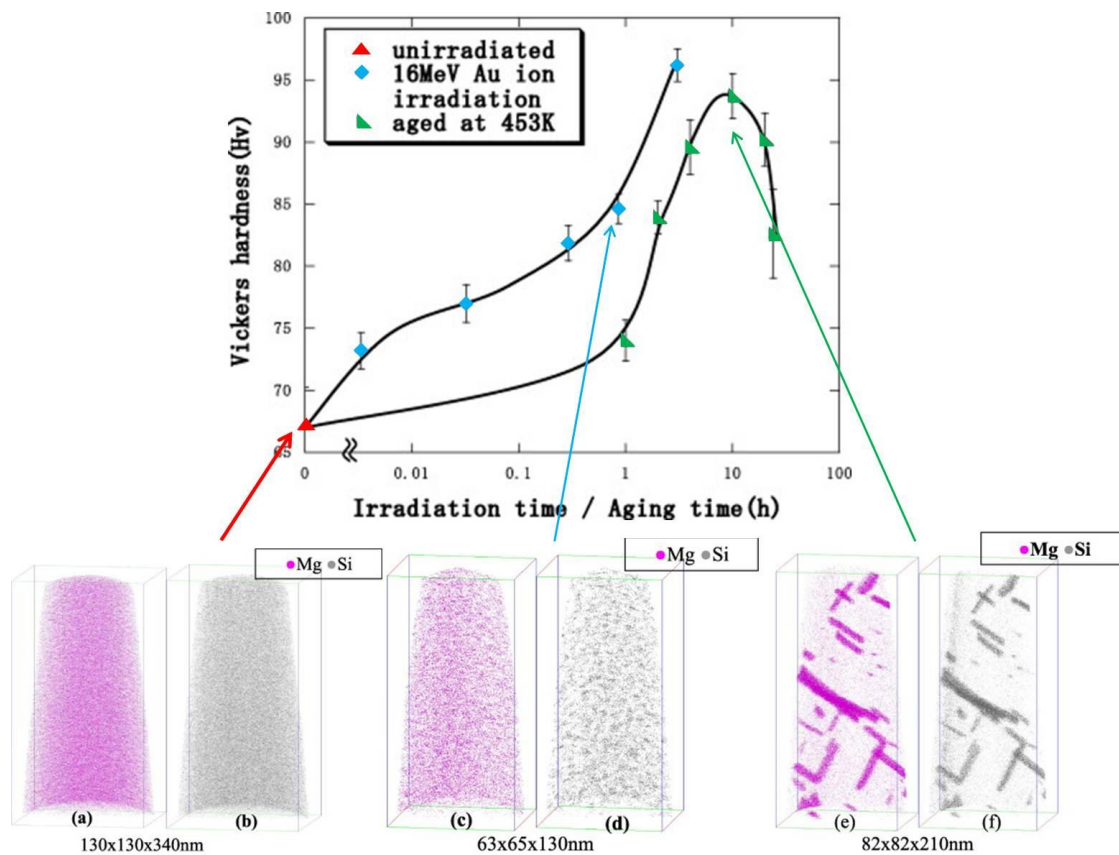


FIGURE 1.22 - Comparaison des duretés et de la microstructure d'un alliage Al-Mg-Si après différents temps d'irradiation aux ions Au^{5+} (16 MeV) et différents temps de revenu [118].

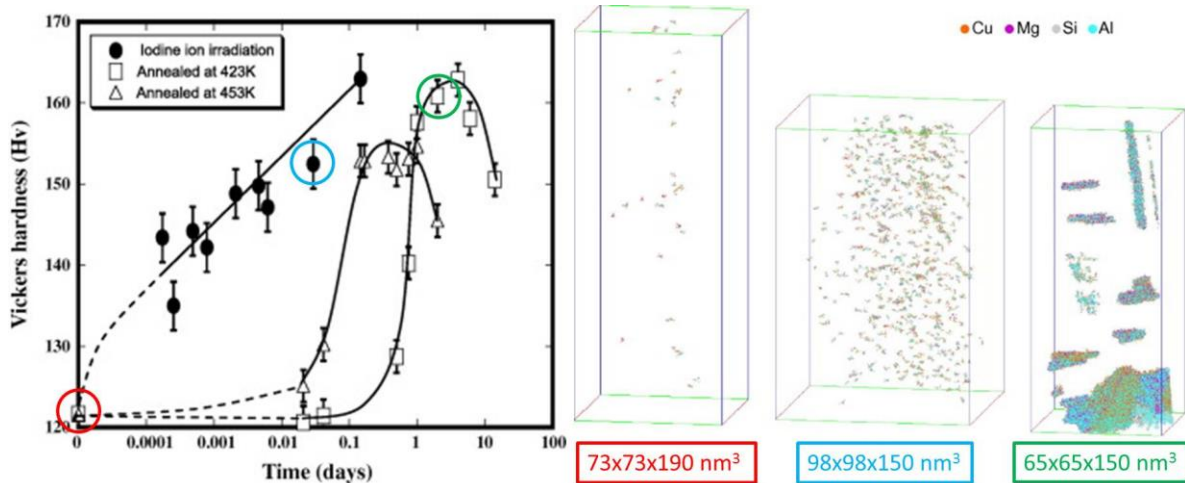


FIGURE 1.23 - Comparaison des duretés et de la microstructure d'un alliage Al-Mg-Cu après différents temps d'irradiation aux ions I^{3+} (10 MeV) et différents temps de revenu [120].

Lors d'une irradiation aux ions d'un alliage Al-Mg-Si, Jahnke et al. [121] montrent que la présence des nano-phases durcissantes empêche la formation de cavités pour une dose inférieure à $8.10^{16} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$. Ceci rejoint les observations faites par Farrell et al. [111] dans leur étude comparative du gonflement de différents alliages. La présence des phases durcissantes dans l'alliage 6061-T6 irradié aux neutrons dans HFIR réduit la germination de cavités, ce qui le rend plus résistant au gonflement comparé à l'aluminium pur ou aux alliages de la série 1000.

1.4. Conclusions du chapitre 1

La caractérisation des alliages Al-Mg-Si-Cu à l'état non irradié a fait l'objet d'un grand nombre d'investigations et de publications. A leur lecture, il apparait que la dispersion, la nature, la chimie et la structure des précipités soient très sensibles à la composition et à l'histoire thermomécanique de l'alliage. C'est plus particulièrement le cas des nano-phases durcissantes. Il en existe plusieurs types dont les phases β'' contenant majoritairement du Mg et du Si, de structure monoclinique ainsi que d'autres phases appelées précurseurs de Q' contenant du Mg, du Si et du Cu, de structure plus ou moins bien définie. Cependant, l'identification de ces phases varie d'un article à l'autre et leur précipitation est encore mal comprise.

Les nano-phases durcissantes ainsi que les dispersoïdes $\text{Al}(\text{Cr,Fe,Mn})\text{Si}$ qui ont un impact sur les propriétés mécaniques de l'alliage, sont soumis à de fortes doses d'irradiation en réacteur. Leur étude avant, sous et après irradiation est donc primordiale. Les quelques études traitant des évolutions microstructurales de l'alliage d'aluminium 6061-T6 sous irradiation n'aboutissent à aucune conclusion claire quant à la stabilité des phases. En effet, du point de vue des nano-phases β'' , certains auteurs prétendent qu'elles ne sont en aucun cas altérées par l'irradiation en réacteur, tandis que d'autres

affirment qu'elles sont dissoutes à partir d'une certaine valeur de fluence thermique. La difficulté d'observation de ces phases au MET après irradiation (contraste lié aux boucles, cavités, précipités de Si...) entretient la confusion autour de leur stabilité. De plus, la précipitation d'amas induite par irradiation aux ions d'alliages Al-Mg-Si-Cu pose de nouvelles questions sur l'évolution des nano-phases après irradiation aux ions. Concernant les dispersoïdes, il n'existe aucune étude traitant de leur stabilité sous irradiation. C'est face à ce manque de données disponibles dans la littérature que s'inscrit ce sujet de thèse.

1.5. Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] C. Vargel, "Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages," in *Techniques de l'ingénieur*, vol. M4661, 2005.
- [2] R. Develay, "Traitements thermiques des alliages d'aluminium," in *Techniques de l'ingénieur*, vol. M1290, 1992.
- [3] S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C. Træholt, U. Tundal, and O. Reiso, "The crystal structure of the β'' phase in Al-Mg-Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 9, pp. 3283–3298, May 1998.
- [4] R. Vissers, M. A. van Huis, J. Jansen, H. W. Zandbergen, C. D. Marioara, and S. J. Andersen, "The crystal structure of the β' phase in Al-Mg-Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 11, pp. 3815–3823, Jun. 2007.
- [5] S. J. Andersen, C. D. Marioara, R. Vissers, A. Frøseth, and H. W. Zandbergen, "The structural relation between precipitates in Al-Mg-Si alloys, the Al-matrix and diamond silicon, with emphasis on the trigonal phase U1-MgAl₂Si₂," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 444, no. 1–2, pp. 157–169, Jan. 2007.
- [6] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Frøseth, R. Vissers, and H. W. Zandbergen, "Crystal structure of the orthorhombic U2-Al₄Mg₄Si₄ precipitate in the Al-Mg-Si alloy system and its relation to the β' and β'' phases," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 390, no. 1–2, pp. 127–138, Jan. 2005.
- [7] N. Maruyama, R. Uemori, N. Hashimoto, M. Saga, and M. Kikuchi, "Effect of silicon addition on the composition and structure of fine-scale precipitates in Al-Mg-Si alloys," *Scr. Mater.*, vol. 36, no. 1, pp. 89–93, Jan. 1997.
- [8] T. V. Shchegoleva, "Ageing mechanism of the alloy Al-Mg-Si," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 25, no. 12, pp. 56–65, 1968.
- [9] G. A. Edwards, K. Stiller, and G. L. Dunlop, "APFIM investigation of fine-scale precipitation in aluminium alloy 6061," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 76–77, pp. 219–225, Mar. 1994.
- [10] M. Murayama, K. Hono, M. Saga, and M. Kikuchi, "Atom probe studies on the early stages of precipitation in Al-Mg-Si alloys," *E Proc. 44th Int. Field Emiss. Soc.*, 1997.
- [11] M. Murayama and K. Hono, "Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 47, no. 5, pp. 1537–1548, Mar. 1999.
- [12] J. H. Chen, E. Costan, M. A. van Huis, Q. Xu, and H. W. Zandbergen, "Atomic Pillar-Based Nanoprecipitates Strengthen AlMgSi Alloys," *Science*, vol. 312, no. 5772, pp. 416–419, Apr. 2006.
- [13] K. Matsuda, T. Kawabata, Y. Uetani, T. Sato, and S. Ikeno, "High-resolution elemental maps for three directions of Mg₂Si phase in Al-Mg-Si alloy," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 16, pp. 3369–3375, Aug. 2002.
- [14] C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Jansen, and H. W. Zandbergen, "Atomic model for GP-zones in a 6082 Al-Mg-Si system," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 2, pp. 321–328, Jan. 2001.
- [15] P. M. Derlet, S. J. Andersen, C. D. Marioara, and A. Frøseth, "A first-principles study of the β'' -phase in Al-Mg-Si alloys," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 15, pp. 4011–4024, 2012.

- [16] H. W. Zandbergen, S. J. Andersen, and J. Jansen, "Structure Determination of Mg₅Si₆ Particles in Al by Dynamic Electron Diffraction Studies," *Science*, vol. 277, no. 5330, pp. 1221–1225, Aug. 1997.
- [17] C. D. Marioara, H. Nordmark, S. J. Andersen, and R. Holmestad, "Post- β' phases and their influence on microstructure and hardness in 6xxx Al-Mg-Si alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 471–478, Jan. 2006.
- [18] K. Teichmann, C. D. Marioara, S. J. Andersen, and K. Marthinsen, "TEM study of β' precipitate interaction mechanisms with dislocations and β' interfaces with the aluminium matrix in Al-Mg-Si alloys," *Mater. Charact.*, vol. 75, pp. 1–7, Jan. 2013.
- [19] K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, and S. Ikeno, "Precipitation sequence of various kinds of metastable phases in Al-1.0mass% Mg₂Si-0.4mass% Si alloy," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 1, pp. 179–189, Jan. 2000.
- [20] M. H. Jacobs, "Phase Diagrams," *TALAT Lect. 1203*, pp. 1–14, 1999.
- [21] C. Cayron and P. A. Buffat, "Transmission electron microscopy study of the β' phase (Al-Mg-Si alloys) and QC phase (Al-Cu-Mg-Si alloys): ordering mechanism and crystallographic structure," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 10, pp. 2639–2653, Jun. 2000.
- [22] S. D. Dumolt, D. E. Laughlin, and J. C. Williams, "Formation of a modified β' phase in aluminum alloy 6061," *Scr. Metall.*, vol. 18, no. 12, pp. 1347–1350, Dec. 1984.
- [23] G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop, and M. J. Couper, "The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 11, pp. 3893–3904, Jul. 1998.
- [24] C. Ravi and C. Wolverton, "First-principles study of crystal structure and stability of Al-Mg-Si-(Cu) precipitates," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 14, pp. 4213–4227, Aug. 2004.
- [25] M. H. Jacobs, "The structure of the metastable precipitates formed during ageing of an Al-Mg-Si alloy," *Philos. Mag.*, vol. 26, no. 1, pp. 1–13, Jul. 1972.
- [26] A. G. Frøseth, R. Høier, P. M. Derlet, S. J. Andersen, and C. D. Marioara, "Bonding in MgSi and Al-Mg-Si compounds relevant to Al-Mg-Si alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 22, p. 224106, Jun. 2003.
- [27] T. Saito, S. Muraishi, C. Marioara, S. Andersen, J. Røyset, and R. Holmestad, "The Effects of Low Cu Additions and Predeformation on the Precipitation in a 6060 Al-Mg-Si Alloy," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. 9, pp. 4124–4135, Sep. 2013.
- [28] C. D. Marioara, S. J. Andersen, T. N. Stene, H. Hasting, J. Walmsley, A. T. J. Van Helvoort, and R. Holmestad, "The effect of Cu on precipitation in Al-Mg-Si alloys," *Philos. Mag.*, vol. 87, no. 23, pp. 3385–3413, Jun. 2007.
- [29] L. Sagalowicz, G. Hug, D. Bechet, P. Sainfort, and G. Lapasset, *4th Int Conf Al Alloys Their Phys. Mech. Prop. Trans Tech Publ. Suisse*, pp. 636–643, 1994.
- [30] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, "Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 49, pp. 389–410, 2004.
- [31] M. Torsæter, W. Lefebvre, C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. C. Walmsley, and R. Holmestad, "Study of intergrown L and Q' precipitates in Al-Mg-Si-Cu alloys," *Scr. Mater.*, vol. 64, pp. 817–820, 2011.
- [32] M. Torsæter, F. J. H. Ehlers, C. D. Marioara, S. J. Andersen, and R. Holmestad, "Applying precipitate-host lattice coherency for compositional determination of precipitates in Al-Mg-Si-Cu alloys," *Philos. Mag.*, vol. 92, no. 31, pp. 3833–3856, 2012.
- [33] L. Arnberg and B. Aurivillius, "The crystal structure of Al_xCu₂Mg_{12-x}Si₇ (h-AlCuMgSi)," *Acta Chem. Scand.*, vol. A 34, pp. 1–5, 1980.
- [34] C. Wolverton, "Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 16, pp. 3129–3142, Sep. 2001.
- [35] K. Teichmann, C. D. Marioara, S. J. Andersen, K. O. Pedersen, S. Gulbrandsen-Dahl, M. Kolar, R. Holmestad, and K. Marthinsen, "HRTEM study of the effect of deformation on the early precipitation behavior in an AA6060 Al-Mg-Si alloy," *Philos. Mag.*, vol. 91, no. 28, pp. 3744–3754, 2011.
- [36] T. Saito, C. D. Marioara, S. J. Andersen, W. Lefebvre, and R. Holmestad, "Aberration-corrected HAADF-STEM investigations of precipitate structures in Al-Mg-Si alloys with low Cu additions," *Philos. Mag.*, vol. 94, no. 5, pp. 520–531, 2014.

- [37]C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Røyset, O. Reiso, S. Gulbrandsen-Dahl, T. Nicolaisen, I. Opheim, J. F. Helgaker, and R. Holmestad, "Improving Thermal Stability in Cu-Containing Al-Mg-Si Alloys by Precipitate Optimization," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45A, pp. 2938–2949, 2014.
- [38]"http://www.capalex.co.uk/french/6061_alloy_fr.html."
- [39]L. Lodgaard and N. Ryum, "Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al–Mg–Si alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 283, no. 1–2, pp. 144–152, May 2000.
- [40]Y. Shen, "Comportement et endommagement des alliages d'aluminium 6061-T6 : approche micromécanique," Thèse de doctorat, 2012.
- [41]E. Maire, J. C. Grenier, D. Daniel, A. Baldacci, H. Klöcker, and A. Bigot, "Quantitative 3D characterization of intermetallic phases in an Al–Mg industrial alloy by X-ray microtomography," *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 2, pp. 123–126, Jul. 2006.
- [42]"<http://notech.franceserv.com/repoussage-fluotournage-filage.html>."
- [43]D. Steele, D. Evans, P. Nolan, and D. J. Lloyd, "Quantification of grain boundary precipitation and the influence of quench rate in 6XXX aluminum alloys," *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 1, pp. 40–45, Jan. 2007.
- [44]M. De Haas and J. T. M. De Hosson, "On the effects of thermomechanical processing on failure mode in precipitation-hardened aluminium alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 23, pp. 5065–5073, Dec. 2002.
- [45]A. Deschamps, "Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu," Thèse de doctorat, 1997.
- [46]A. Asserin-Lebert, "Etude expérimentale et prévision des mécanismes de rupture des tôles et des joints soudés bout à bout en alliage d'aluminium 6056," Thèse de doctorat, 2005.
- [47]K. Farrell, "Assessment of aluminium structural materials for service within the ANS reflector vessel," *Rep. Oak Ridge Natl. Lab.*, 1995.
- [48]N. C. W. Kuijpers, F. J. Vermolen, K. Vuik, and S. van der Zwaag, "A Model of the β -AlFeSi to α -Al(FeMn)Si Transformation in Al–Mg–Si Alloys," *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 7, pp. 1448–1456, 2003.
- [49]N. C. W. Kuijpers, "Kinetics of the β -AlFeSi to α -Al(FeMn)Si transformation in Al–Mg–Si alloys," Thèse de doctorat, 2004.
- [50]N. C. W. Kuijpers, W. H. Kool, P. T. G. Koenis, K. E. Nilsen, I. Todd, and S. van der Zwaag, "Assessment of different techniques for quantification of α -Al(FeMn)Si and β -AlFeSi intermetallics in AA 6xxx alloys," *Mater. Charact.*, vol. 49, no. 5, pp. 409–420, Dec. 2002.
- [51]R. A. Jeniski Jr., "Effects of Cr addition on the microstructure and mechanical behavior of 6061-T6 continuously cast and rolled redraw rod," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 237, no. 1, pp. 52–64, Sep. 1997.
- [52]R. Hu, T. Ogura, H. Tezuka, T. Sato, and Q. Liu, "Dispersoid Formation and Recrystallization Behavior in an Al-Mg-Si-Mn Alloy," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 3, pp. 237–243, Mar. 2010.
- [53]K. Strobel, E. Sweet, M. Easton, J. F. Nie, and M. Couper, "Dispersoid Phases in 6xxx Series Aluminium Alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 654–656, pp. 926–929, Jun. 2010.
- [54]A. M. F. Muggerud, Y. Li, and R. Holmestad, "Composition and orientation relationships of constituent particles in 3xxx aluminum alloys," *Philos. Mag.*, vol. 94, no. 6, pp. 556–568, Nov. 2013.
- [55]P. Donnadieu, G. Lapasset, B. Thanaboonsombut, and T. H. Sanders, "Alpha-phase particles in 6XXX aluminium alloys," *Proc 4th Int. Conf. Alum. Alloys USA Atlanta*, pp. 668–675, 1994.
- [56]K. Strobel, M. Easton, E. Sweet, M. Couper, and J. F. Nie, "Relating Quench Sensitivity to Microstructure in 6000 Series Aluminium Alloys," *Mater. Trans.*, vol. 52, no. 5, pp. 914–919, 2011.
- [57]J. P. Suni and T. N. Rouns, "Dispersoid Evolution during Homogenization of 6xxx Alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 396–402, pp. 687–692, 2002.
- [58]L. Lodgaard and N. Ryum, "Precipitation of chromium containing dispersoids in Al-Mg-Si alloys," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 6, pp. 599–604, 2000.

- [59]F. Hichem, G. D. Eddine, D. Karim, G. Rebai, and S. Fares, "Effect of Heat Treatment on the Formation and Distribution of Dispersoid Particles in AlMgSi," *Glob. J. Sci. Front. Res. Phys. Space Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 44–48, 2012.
- [60]K. C. Prince and J. W. Martin, "The effects of dispersoids upon the micromechanisms of crack propagation in AlMgSi alloys," *Acta Metall.*, vol. 27, no. 18, pp. 1401–1408, 1979.
- [61]R. Guemini, A. Boubertakh, and G. W. Lorimer, "Study of the recrystallization process of AlMgSi alloys containing transition elements," *J. Alloys Compd.*, vol. 486, no. 1–2, pp. 451–457, Nov. 2009.
- [62]M. Cai, J. D. Robson, and G. W. Lorimer, "Simulation and control of dispersoids and dispersoid-free zones during homogenizing an AlMgSi alloy," *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 7, pp. 603–606, Oct. 2007.
- [63]A. L. Dons and O. Lohne, "Quench Sensitivity of AlMgSi-Alloys Containing Mn or Cr," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 21, p. null–null, 1983.
- [64]W. Yang, M. Wang, R. Zhang, Q. Zhang, and X. Sheng, "The diffraction patterns from β'' precipitates in 12 orientations in Al–Mg–Si alloy," *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 9, pp. 705–708, May 2010.
- [65]H. K. Hasting, W. Lefebvre, C. Marioara, J. C. Walmsley, S. Andersen, R. Holmestad, and F. Danoix, "Comparative study of the β'' -phase in a 6xxx Al alloy by 3DAP and HRTEM," *Surf. Interface Anal.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 189–194, Feb. 2007.
- [66]H. S. Hasting, A. G. Frøseth, S. J. Andersen, R. Vissers, J. C. Walmsley, C. D. Marioara, F. Danoix, W. Lefebvre, and R. Holmestad, "Composition of β'' precipitates in Al–Mg–Si alloys by atom probe tomography and first principles calculations," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 123527 1–9, 2009.
- [67]P. H. Ninive, A. Strandlie, S. Gulbrandsen-Dahl, W. Lefebvre, C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Friis, R. Holmestad, and O. M. Løvvik, "Detailed atomistic insight into the β'' phase in Al–Mg–Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 69, pp. 126–134, May 2014.
- [68]K. Li, A. Béché, M. Song, G. Sha, X. Lu, K. Zhang, Y. Du, S. P. Ringer, and D. Schryvers, "Atomistic structure of Cu-containing β'' precipitates in an Al–Mg–Si–Cu alloy," *Scr. Mater.*, vol. 75, no. 0, pp. 86–89, Mar. 2014.
- [69]K. Matsuda, T. Naoi, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, and S. Ikeno, "Crystal structure of the β'' phase in an Al–1.0mass%Mg2Si–0.4mass%Si alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 262, no. 1–2, pp. 232–237, Apr. 1999.
- [70]J. Douin, P. Donnadieu, T. Epicier, G. Dirras, A. Proult, and J. Silvain, "Stress field around precipitates: direct measurement and relation with the behavior of dislocations," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 319–321, pp. 270–273, Dec. 2001.
- [71]K. Misumi, K. Kaneko, T. Nishiyama, T. Maeda, K. Yamada, K. Ikeda, M. Kikuchi, K. Takata, M. Saga, and K. Ushioda, "Three-dimensional characterization of interaction between β'' precipitate and dislocation in Al–Mg–Si alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 600, no. 0, pp. 29–33, Jul. 2014.
- [72]C.-S. Tsao, C.-Y. Chen, U.-S. Jeng, and T.-Y. Kuo, "Precipitation kinetics and transformation of metastable phases in Al–Mg–Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 17, pp. 4621–4631, Oct. 2006.
- [73]L. Ding, Z. Jia, Z. Zhang, R. E. Sanders, Q. Liu, and G. Yang, "The natural aging and precipitation hardening behavior of Al–Mg–Si–Cu alloys with different Mg/Si ratios and Cu additions," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 627, no. 0, pp. 119–126, Mar. 2015.
- [74]C. Lemaignan, "Nuclear materials and irradiation effects," in *Handbook of nuclear engineering*, Springer US., Cacuci D. G., 2010.
- [75]G. H. Kinchin and R. S. Pease, "The displacement of atoms in solids by radiation," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 18, 1955.
- [76]M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens, "A proposed method of calculating displacement dose rates," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 33, no. 1, pp. 50–54, Aug. 1975.
- [77]C. Lemaignan, "Interactions particules matière et défauts élémentaires," in *Science des Matériaux pour le Nucléaire*, EDP Sciences., Les Ulis, 2004.
- [78]F. Garrido, "Materials for nuclear reactors, fuels and structures," International school in nuclear engineering-2012.

- [79] R. S. Averback, "Atomic displacement processes in irradiated metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 216, no. 0, pp. 49–62, Oct. 1994.
- [80] A. E. Sand, "Molecular dynamics simulations of primary radiation damage from collision cascades," University of Helsinki, 2015.
- [81] R. Sizmann, "The effect of radiation upon diffusion in metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 69–70, no. 0, pp. 386–412, Feb. 1978.
- [82] A. Barbu, "Contribution à l'étude des changements de phase sous irradiation." Rapport CEA-R-4936, CEA Saclay, 1979.
- [83] G. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science -Metals and alloys*, Springer-Verlag. 2007.
- [84] F. Fortuna, V. A. Borodin, M.-O. Ruault, E. Oliviero, and M. A. Kirk, "Synergetic effects of dual-beam implantation on the microstructural development in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 14, p. 144118, Oct. 2011.
- [85] R. S. Averback, R. Benedek, and K. J. Merkle, "Correlations between ion and neutron irradiations: Defect production and stage I recovery," *J. Nucl. Mater.*, vol. 75, no. 1, pp. 162–166, Jul. 1978.
- [86] R. S. Nelson, J. A. Hudson, and D. J. Mazey, "The stability of precipitates in an irradiation environment," *J. Nucl. Mater.*, vol. 44, no. 3, pp. 318–330, Sep. 1972.
- [87] A. D. Brailsford, "Precipitate re-resolution in low dose irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 91, pp. 221–222, 1980.
- [88] P. Wilkes, "Phase stability under irradiation - a review of theory and experimental," *J. Nucl. Mater.*, vol. 83, pp. 166–175, 1979.
- [89] H. J. Frost and K. C. Russel, "Recoil resolution and particle stability under irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 103–104, pp. 1427–1432, 1981.
- [90] H. J. Frost and K. C. Russell, "Particle stability with recoil resolution," *Acta Metall.*, vol. 30, no. 5, pp. 953–960, May 1982.
- [91] K. H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel, and W. Möller, "Interfaces under ion irradiation : growth and taming of nanostructures," *Appl. Phys. A*, vol. 77, no. 1, pp. 17–25, 2003.
- [92] G. Martin, "Phase stability under irradiation : ballistic effects," *Phys. Rev. B*, vol. 30, p. 1424, 1984.
- [93] H. Wollenberger, "Phase transformation under irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 216, pp. 63–77, 1994.
- [94] T. R. Anthony, *Diffusion in solids, recent developments*, Academic press. Londres: A. S. Nowick and J. J. Burton (Academic presse), 1975.
- [95] M. Nastar and F. Soisson, "Radiation-induced segregation," in *Comprehensive nuclear materials*, vol. 1, R. J. M. Konings (Elsevier Science), 2012, pp. 471–496.
- [96] P. R. Okamoto and H. Wiedersich, "Segregation of alloying elements to free surfaces during irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 53, no. 0, pp. 336–345, Sep. 1974.
- [97] N. Q. Lam and P. R. Okamoto, "Local phase transformations in alloys during charged-particle irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 133–134, no. 0, pp. 430–434, Aug. 1985.
- [98] A. Barbu and A. J. Ardell, "Irradiation-induced precipitation in Ni-Si alloys," *Scr. Metall.*, vol. 9, pp. 1233–1237, 1975.
- [99] L. E. Rehn, P. R. Okamoto, and R. S. Averback, "Relative efficiencies of different ions for producing freely migrating defects," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 6, pp. 3073–3080, Sep. 1984.
- [100] R. Cauvin and G. Martin, "Radiation induced homogeneous precipitation in undersaturated solid-solutions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 83, no. 1, pp. 67–78, Aug. 1979.
- [101] R. Cauvin and G. Martin, "Solid solutions under irradiation. I. A model for radiation-induced metastability," *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 7, pp. 3322–3332, Apr. 1981.
- [102] A. D. Marwick, "Solute segregation and precipitate stability in irradiated alloys," *Nucl. Instrum. Methods*, vol. 182, pp. 827–843, 1981.
- [103] B. Kapusta, "Estimation du gonflement du 6061-T6." Note d'essais, SEMI/LCMI NE/2008/003/A, 2008.
- [104] K. Farrell and R. T. King, "Tensile properties of neutron-irradiated 6061 aluminum alloy in annealed and precipitation-hardened conditions," *ASTM STP 683*, pp. 440–449, 1978.
- [105] J. R. Weeks, C. J. Czajkowski, and K. Farrell, "Effects of high thermal neutron fluences on type 6061 aluminum," *16th International Symposium on the Effects of Radiation on Materials*, 1992.

- [106] R. T. King, A. Jostsons, and K. Farrell, "Neutron Irradiation Damage in a Precipitation-Hardened Aluminum Alloy," *ASTM-STP35444S*, 1973.
- [107] K. Farrell, "Performance of aluminium in research reactors," in *Comprehensive nuclear materials*, vol. 5, R. J. M. Konings (Elsevier Science), 2012, pp. 143–175.
- [108] K. Farrell, J. Bentley, and D. N. Braksi, "Direct observation of radiation-induced coated cavities," *Scr. Metall.*, vol. 11, pp. 243–248, 1977.
- [109] K. Farrell, "Microstructure and tensile properties of heavily irradiated 5052-O aluminium alloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 97, pp. 33–43, 1981.
- [110] R. T. King and A. Jostsons, "Irradiation Damage in 2,2 Pct Magnesium-Aluminum Alloy," *Metall. Trans. A*, vol. 6A, pp. 862–868, 1975.
- [111] K. Farrell, "Response of aluminium and its alloys to exposure in the high flux isotope reactor," in *Dimensional stability and mechanical behaviour of irradiated metals and alloys*, British Nuclear Society (London)., 1983.
- [112] K. Farrell, "A spectral effect on phase evolution in neutron-irradiated aluminium?," *Fall meeting of the Materials Research Society (MRS), Boston*, 1994.
- [113] K. Farrell, "Materials selection for the HFIR cold neutron source," *Rep. Oak Ridge Natl. Lab.*, 2001.
- [114] K. Farrell and E. Richt, "Postirradiation properties of the 6061-T6 aluminum high flux isotope reactor hydraulic tube," vol. ASTM STP 570, pp. 311–325, 1975.
- [115] J. R. Weeks, C. J. Czajkowski, and P. R. Tichler, "Effects of high thermal and high fast fluences on the mechanical properties of type 6061 aluminum in the HFBR," *ASTM STP 1046*, pp. 441–452, 1990.
- [116] D. J. Alexander, "The effect of irradiation on the mechanical properties of 6061-T651 aluminum," *ASTM STP 1175*, 1993.
- [117] W. V. Vaidya, "Modification of the precipitate interface under irradiation and its effect on the stability of precipitates," *J. Nucl. Mater.*, vol. 83, no. 1, pp. 223–230, Aug. 1979.
- [118] D. Ueyama, Y. Saitoh, F. Hori, Y. Kaneno, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, S. Semboshi, and A. Iwase, "Effects of energetic heavy ion irradiation on hardness of Al–Mg–Si alloys," *Eighth Int. Symp. Swift Heavy Ions Matter SHIM 2012*, vol. 314, pp. 107–111, Nov. 2013.
- [119] D. Ueyama, Y. Saitoh, N. Ishikawa, T. Ohmura, S. Semboshi, F. Hori, and A. Iwase, "Hardness modification of Al–Mg–Si alloy by using energetic ion beam irradiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 351, no. 0, pp. 1–5, May 2015.
- [120] T. Mitsuda, I. Kobayashi, S. Kosugi, N. Fujita, Y. Saitoh, F. Hori, S. Semboshi, Y. Kaneno, K. Nishida, N. Soneda, and A. Iwase, "Hardening of Al–Cu–Mg alloy by energetic ion irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 408, no. 2, pp. 201–204, Jan. 2011.
- [121] B. Jahnke and K. Ehrlich, "Void formation in an Al–Mg–Si alloy under different precipitation conditions after irradiation with 100 keV Al ions," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 4, pp. 831–838, Apr. 1980.

Chapitre 2.

Matériau de l'étude et moyens expérimentaux

La microstructure de l'alliage d'aluminium 6061-T6 choisi pour cette étude a été caractérisée selon plusieurs techniques de pointe avant et après les différentes campagnes d'irradiation. Dans un premier temps, une brève description de l'alliage étudié est proposée, puis les dispositifs et les conditions des différentes irradiations menées durant la thèse sont présentés. La dernière partie de ce chapitre détaille les techniques et méthodes utilisées pour la caractérisation des phases présentes dans l'alliage.

2.1. Matériau de l'étude	56
2.1.1. Composition et taille de grains	56
2.1.2. Traitements thermomécaniques à l'origine de la nuance J47	57
2.2. Conditions des irradiations expérimentales	57
2.2.1. Irradiation <i>in-situ</i> aux électrons	57
2.2.2. Irradiations aux ions	58
2.2.3. Irradiations aux neutrons	60
2.3. Caractérisation des précipités	61
2.3.1. Mesure de la taille et de la densité des précipités	61
2.3.2. Caractérisation de la structure des précipités	63
2.3.3. Caractérisation de la chimie des précipités	64
2.4. Références bibliographiques du chapitre 2	66

2.1. Matériau de l'étude

2.1.1. Composition et taille de grains

Les études menées au cours de la thèse portent sur le matériau du démonstrateur de la virole principale du caisson-cœur référencé D5 Virole-Epaisse (code SRMA : J47). Ce démonstrateur est un caisson à l'échelle 1 mis en forme par filage inverse et fabriqué dans le cadre du programme de qualification. Cet alliage de la série 6xxx a pour éléments majoritaires le Mg et le Si. Sa composition chimique de coulée est présentée dans le Tableau 2.7.

TABLEAU 2.7 - Composition massique de l'alliage 6061-T6 étudié (nuance SRMA : J47).

J47-D5 Virole Epaisse	Si	Mg	Fe	Cr	Cu	Mn	Zn	Ti
wt. %	0.58	1.00	0.16	0.19	0.28	0.06	0.03	0.02

L'oxydation anodique a été utilisée pour révéler la structure granulaire du matériau. Cette dernière consiste à créer électro-chimiquement une couche d'oxyde (alumine Al_2O_3) qui croît différemment suivant l'orientation des grains. Par observation en lumière polarisée, il est alors possible d'accéder de manière qualitative aux orientations, morphologies et tailles de grains. La texture d'une tranche de la nuance J47 est présentée sur la Figure 2.24.a. Les grains sont équiaxes dans les sens radial, circonférentiel et axial et mesurent autour de 200 μm . Une lame mince d'alliage a également été observée au Microscope Electronique à Balayage équipé d'un détecteur EBSD (Electron BackScattered Diffraction) permettant de mettre en évidence l'orientation des grains à une plus petite échelle. Une image MEB-EBSD est présentée sur la Figure 2.24.b. Elle montre des « paquets » de grains faiblement désorientés. Ces grains sont en réalité des sous-grains mesurant en moyenne une dizaine de microns.

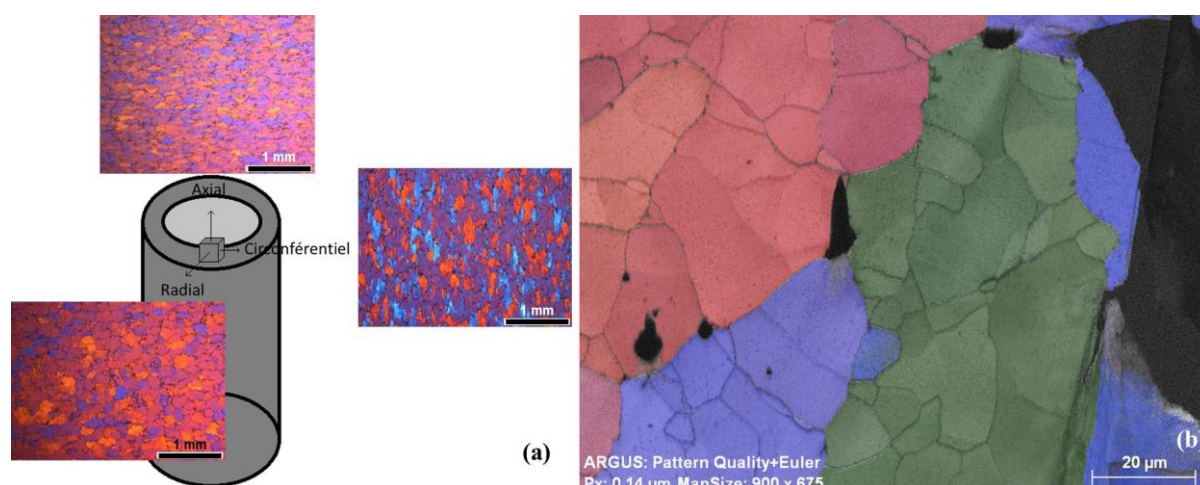


FIGURE 2.24 - Structure granulaire du démonstrateur D5 virole-épaisse J47. (a) Observation en microscopie optique en lumière polarisée après oxydation anodique (d'après [1]). (b) Image EBSD des sous-grains prise proche du trou (partie noire) d'une lame mince.

2.1.2. Traitements thermomécaniques à l'origine de la nuance J47

L'alliage étudié (code SRMA J47) a subi un traitement d'homogénéisation à 530°C pendant 6 heures au point le plus froid suivi d'une étape de mise en forme à chaud (460-510°C) consistant en plusieurs étapes de forgeage libre et une étape de filage inverse. La mise en solution a été effectuée à 530°C pendant 3 heures. L'alliage a ensuite été trempé puis a subi une compression axiale de 2% ($\pm 0,3\%$). Une température de 170°C pendant 8 heures a été appliquée pour le traitement thermique final de revenu [2].

2.2. Conditions des irradiations expérimentales

Différentes irradiations, *ex-situ* et *in-situ*, aux particules chargées, électrons et ions, ont été effectuées durant la thèse. Une description des accélérateurs utilisés et des conditions de chaque irradiation est proposée dans ce paragraphe. Des échantillons irradiés aux neutrons dans le réacteur Osiris ont également été caractérisés et sont décrits à la fin de cette section.

2.2.1. Irradiation *in-situ* aux électrons

L'irradiation *in-situ* aux électrons de forte énergie a été possible grâce au Microscope Electronique de Très Haute Tension (THT) du CEA Saclay/SRMA. Ce microscope, dénommé EM7 HVEM, peut délivrer des électrons d'énergie comprise entre 0,3 et 1,2 MeV dans un vide inférieur à 10^{-7} torr. Les échantillons observés se trouvent sous forme de lames minces pouvant être montées sur différents porte-échantillons. Dans le cas des irradiations aux électrons effectuées durant la thèse, le porte échantillon double tilt a été utilisé à température ambiante.

Lors de l'irradiation aux électrons d'énergie 1 MeV, le flux d'électrons a été mesuré à $7,41.10^{19} \text{ e}^-.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. L'énergie transférée à l'atome cible par l'électron, dans le cas relativiste, se calcule suivant l'expression [3] :

$$T = 4 \frac{m_{e^-}}{m_{Al}} E_c \left(1 + \frac{E_c}{2m_{e^-}c^2} \right) \quad 2.17$$

avec E_c l'énergie du faisceau d'électrons. L'énergie transférée T est estimée à 160 eV. On en déduit le nombre d'atomes déplacés dans la cascade ν_{NRT} grâce à l'équation 1.2. Celui-ci vaut 4. Le dommage d'irradiation est estimé dans la matrice, suivant l'équation 1.3, à $8,89.10^{-3} \text{ dpa.s}^{-1}$ soit **150 dpa** après 16800 secondes d'irradiation.

2.2.2. Irradiations aux ions

Irradiation ex-situ, JANNuS Saclay

Les irradiations *ex-situ* aux ions ont été réalisées sur la plateforme JANNuS Saclay. Cette plateforme comporte trois accélérateurs électrostatiques d'ions (Yvette, Epiméthée, Japet) permettant d'effectuer des irradiations et implantations d'ions en mono-, double- et triple-faisceau. A noter que l'accélérateur Yvette a été remplacé par le nouvel accélérateur Pandore en mars 2015.

Dans le cadre de la thèse, la ligne Epiméthée a été utilisée. Il s'agit d'un accélérateur Pelletron 3MV équipé d'une source ECR (Electronic Cynchrotron Resonance) pouvant délivrer des ions fortement chargés [4]. Les échantillons ont été irradiés aux ions W^{3+} (2MeV, gaz source $W(CO)_6$) à température ambiante sous un vide inférieur à 3.10^{-7} torr. Le faisceau d'ions arrive sur le porte échantillon sous un angle d'incidence de 15° . Le porte-échantillon développé au SRMA a permis d'irradier 19 lames minces. La température de chaque lame peut être maîtrisée grâce à un serrage individuel par l'arrière avec un contact cylindrique de Cu afin d'évacuer la chaleur déposée par le faisceau. Elle a également été contrôlée grâce à deux thermocouples, l'un placé au dos du porte-échantillon, l'autre placé au contact d'une lame mince.

Une irradiation *ex-situ* aux ions W^{3+} a été réalisée sur l'alliage 6061-T6. Les conditions d'irradiation sont répertoriées dans le Tableau 2.8. Le dommage est estimé grâce au logiciel SRIM 2013 en mode Kichin-Pease [5,6]. Ce dernier donne le nombre de lacunes N_{vac} formées par Å par ions. On obtient alors le nombre de déplacements par atome (dpa) par l'équation suivante :

$$dpa = \frac{N_{at\ déplacés}}{N_{at\ total}} = \frac{N_{vac}(/ A / ions) . \varphi (ions / cm^2) . 10^8}{d (at / cm^3)} \quad 2.18$$

L'énergie seuil de déplacement de l'aluminium choisie pour la simulation est de 16 eV [7,8]. La valeur du dommage en dpa est donnée dans le Tableau 2.8. Celle-ci est une valeur moyenne estimée sur une épaisseur de 150 nm (épaisseur moyenne de la zone observée au MET autour du trou). Le dommage est assez uniforme dans toute l'épaisseur de la lame comme le montre la Figure 2.25.a. L'implantation de W est négligeable dans l'épaisseur d'observation (Figure 2.25.b).

TABLEAU 2.8 – Conditions de l'irradiation *ex-situ* aux ions W^{3+} .

Ion	Energie (MeV)	Flux (ions/cm ² /s)	Fluence (ions/cm ²)	Dommage moyen (dpa)	Angle d'incidence (°)	Température (°C)
W^{3+}	2	$\sim 3,11.10^{11}$	$2,88.10^{16}$	164,3	15	20

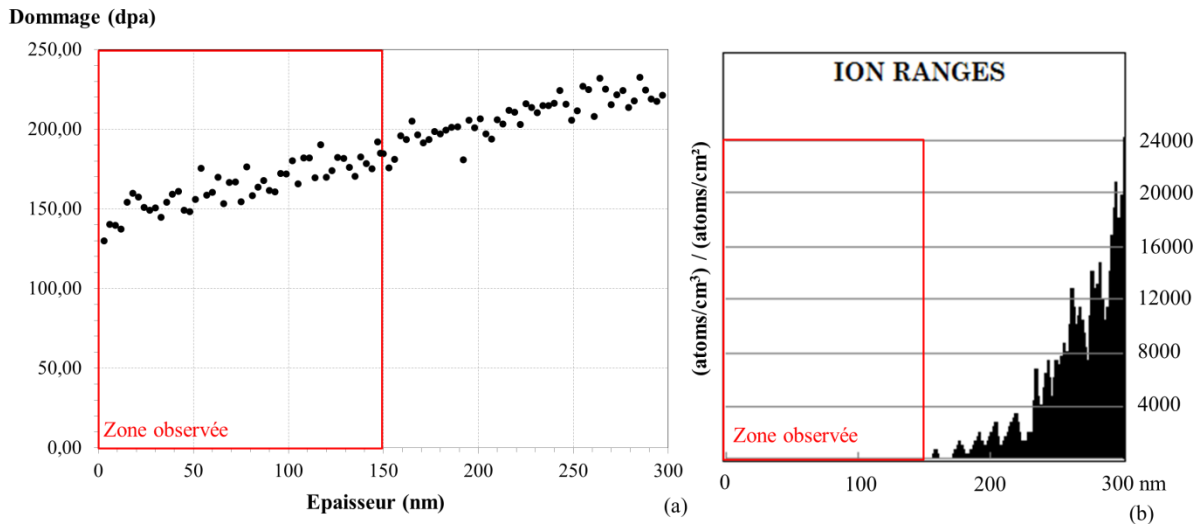


FIGURE 2.25 – (a) Dommages créés par les ions W^{3+} (2MeV) dans l'épaisseur de la lame irradiée. (b) Distribution des ions W^{3+} implantés dans la lame (SRIM).

Irradiations in-situ, JANNuS Orsay

Les irradiations *in-situ* aux ions ont été réalisées sur la plateforme JANNuS Orsay. Cette dernière est équipée de deux accélérateurs d'ions (IRMA et ARAMIS) couplés à un microscope électronique en transmission permettant ainsi de faire des irradiations et implantations mono- et double-faisceau tout en observant, en temps réel, l'échantillon irradié.

La ligne ARAMIS dont les ions délivrés ont une énergie allant de 0,5 à 15 MeV a été utilisée. Il s'agit d'un accélérateur tandem de 2MV [9]. Le faisceau d'ions est couplé à un MET Tecnai-FEI de 200kV, le vide au niveau de l'échantillon est d'environ $5 \cdot 10^{-8}$ torr [10]. Différents porte-échantillons peuvent être utilisés pour l'observation des lames minces irradiées (refroidissement à l'azote liquide, chauffant jusqu'à 1300°C...). Pour les irradiations aux ions Au^{2+} (4MeV), le porte-échantillon double tilt FEI température ambiante a été choisi. Afin d'éviter tout phénomène d'ombrage dû au porte échantillon et pour que le faisceau irradie uniformément la zone observée, l'échantillon a été tilté en α et β de $\pm 30^\circ$. L'angle d'incidence du faisceau arrivant sur l'échantillon tilté est calculé en fonction des angles α et β choisis.

Deux irradiations *in-situ* aux ions Au^{2+} ont été réalisées sur deux échantillons d'aluminium 6061, l'un à l'état T6 et l'autre à l'état non revenu (T4). Les conditions d'irradiation sont répertoriées dans le Tableau 2.9. Le dommage donné dans ce tableau a été estimé par le code SRIM 2013 en mode Kichin-Pease pour une énergie seuil de déplacement de l'Al de 16 eV [7,8]. Le dommage dû aux deux irradiations est tracé en fonction de l'épaisseur de la lame sur la Figure 2.26. Ce dernier est également uniforme. La quantité d'ions d'Au implantés dans l'épaisseur de lame de 150 nm est négligeable.

TABLEAU 2.9 - Conditions des irradiations *in-situ* aux ions Au²⁺.

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Flux (ions/cm ² /s)	Fluence (ions/cm ²)	Domage moyen (dpa)	Angle d'incidence (°)	Température (°C)
6061-T6	Au ²⁺	4	~2.10 ¹¹	2,07.10 ¹⁶	97,2	27	25
6061-NR	Au ²⁺	4	~3.10 ¹¹	2,00.10 ¹⁶	106,5	38	25

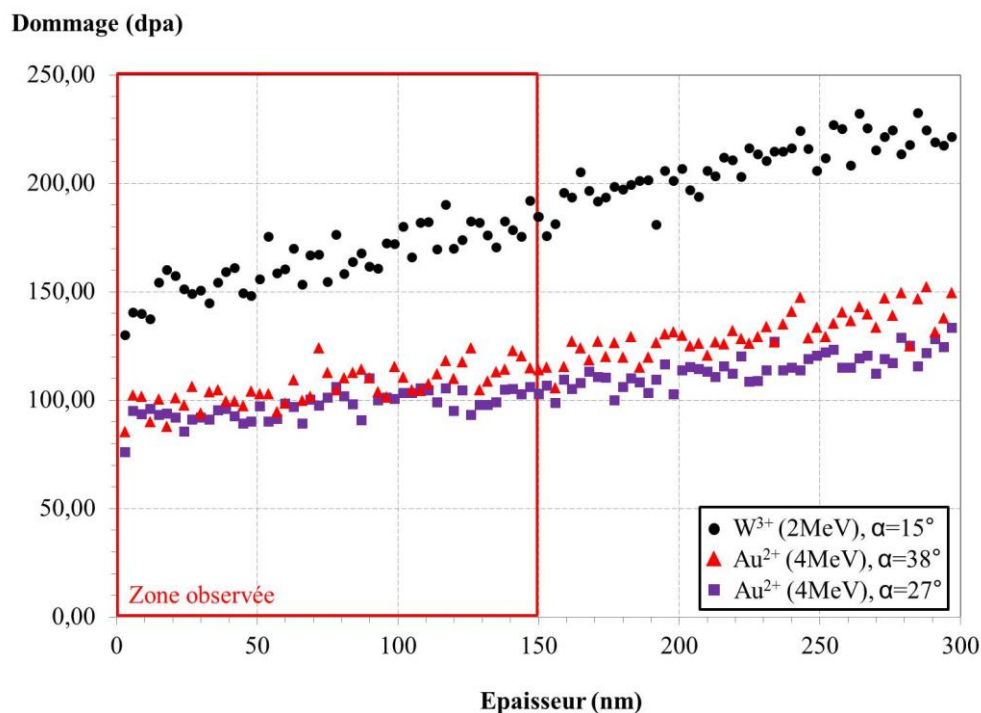


FIGURE 2.26 – Domage créé par les différentes irradiations aux ions dans l'épaisseur de la lame.

2.2.3. Irradiations aux neutrons

Des éprouvettes d'alliage 6061-T6, libres et en flexion, ont été irradiées aux neutrons en plein cœur du réacteur Osiris dans le cadre du programme FLOREAL. L'objectif de cette expérience est d'étudier la relaxation de trois alliages d'aluminium (l'alliage 6061-T6, l'AG3 Net et l'AlFeNi) sous flux d'irradiation [11]. Le flux de neutrons rapides vu par les éprouvettes est en moyenne de 2.10^{14} n_r.cm⁻².s⁻¹ (E>1MeV) pour un rapport Φ_{th}/Φ_r (flux thermique / flux rapide) d'environ 2 (profil de flux parabolique, les lames ne voient pas toutes le même flux). La température d'irradiation est comprise entre 40 et 45°C. Les éprouvettes sont disposées dans une bobine, elle-même introduite dans un tube porte-échantillon qui, au bout d'une perche, est plongé dans l'alvéole d'une boîte au cœur du réacteur. La composition chimique de l'alliage d'aluminium 6061-T6 constituant ces éprouvettes (code SRMA : D2) est présentée dans le Tableau 2.10. Cette nuance contient beaucoup plus de Fe que la nuance J47. La chimie des dispersoïdes peut être différente entre ces deux nuances. Les compositions en Si, Mg et

Cu étant relativement proches, les populations de nano-précipités type β'' seront probablement identiques.

TABLEAU 2.10 - Composition massique de l'alliage 6061-T6 irradié aux neutrons (code SRMA : D2).

D2	Si	Mg	Fe	Cr	Cu	Mn	Zn	Ti
wt. %	0.53	1.08	0.38	0.18	0.22	0.06	0.22	0.02

Dans le cadre de la thèse, deux éprouvettes ayant reçues des doses différentes ont été caractérisées. Les doses reçues par chaque éprouvette sont regroupées dans le Tableau 2.11. Le numéro donné dans le tableau est gravé sur chaque éprouvette. Elles seront désignées par ce numéro dans la suite du manuscrit.

TABLEAU 2.11 - Détails des doses reçues par les trois éprouvettes étudiées.

Numéro d'éprouvette	Dose reçue ($10^{20} \text{ n}_r \cdot \text{cm}^{-2}$)	Dose en dpa	Durée de l'irradiation (jours)
		(convention $E > 0.1 \text{ MeV}$ $1.8 \cdot 10^{23} \text{ n}_r / \text{cm}^2 \rightarrow 260 \text{ dpa}$ [12])	
Y85	22	3	163
Y64	52	8	287
Y49	80	12	463

2.3. Caractérisation des précipités

Les précipités type β'' ainsi que les dispersoïdes ont fait l'objet de différentes techniques de caractérisation permettant de mesurer leur taille et densité et d'identifier leur chimie et leur structure cristallographique. Ces techniques sont décrites dans cette section.

2.3.1. Mesure de la taille et de la densité des précipités

Microscopie électronique en transmission conventionnelle

L'observation en microscopie conventionnelle des nano-précipités de type β'' a été menée aussi bien en imagerie en champ clair qu'en champ sombre. L'imagerie en champ sombre permet d'imager les nano-phases tout en s'affranchissant des contrastes liés à la distorsion du réseau autour d'elles et aux défauts d'irradiation (boucles de dislocation). Les dispersoïdes ont été observés en imagerie en champ clair conventionnelle. Ces observations ont été essentiellement réalisées au MET JEOL 2100 (filament LaB₆) de tension d'accélération 200kV.

A partir des images en champ clair (dispersoïdes) et des images en champ sombre (nano-précipités), sont effectuées les mesures de longueur et de diamètre équivalent (le contour des objets est dessiné et la surface mesurée est ramenée à celle d'un disque de diamètre d_{eq}). La densité des phases N est calculée suivant l'équation :

$$N = \frac{n_{précipités}}{A_{zone\ observée} \cdot t} \quad 2.19$$

t correspondant à l'épaisseur de la lame dans la zone observée, A à la surface de la zone observée et n au nombre de précipités. La valeur de l'épaisseur est obtenue par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) comme décrite au paragraphe 2.3.3.

Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

La taille et la densité des précipités ont également été étudiées grâce à la DNPA qui se base sur l'interaction entre les neutrons du faisceau incident et les noyaux des atomes du matériau analysé² [13,14]. Cette technique permet de mesurer la taille et les fractions volumiques de précipités si ces derniers ont un diamètre typiquement compris entre 1 et 50 nm. Dans le cas de l'alliage 6061-T6, les informations obtenues par DNPA concernent uniquement les précipités de type β'' .

Le principe de la DNPA consiste à faire passer un faisceau de neutrons de longueur d'onde λ sélectionnée à travers un échantillon et à mesurer la diffusion de ce faisceau par les nano-objets présents dans l'échantillon, dans un faible domaine angulaire. Les variations d'intensité diffusée $I(q)$ sont mesurées sur un détecteur de neutrons, q étant le vecteur de diffusion. Ce dernier dépend des valeurs de la longueur d'onde et de l'angle de diffusion 2θ . En fonction de l'étalement en taille de la distribution des précipités, plusieurs distances d'analyse sont parfois nécessaires pour couvrir l'ensemble du domaine angulaire. Les mesures sont faites avec plusieurs distances échantillon-détecteur, ce qui fut le cas durant les analyses des phases β'' . Les analyses DNPA sur matériau non irradié ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin (Grenoble) sur la ligne D11. Trois distances échantillon-détecteur ont été utilisées pour la longueur d'onde 4,6 Å : 1,6 m, 8 m et 34 m. Celles sur matériau irradié aux neutrons (échantillons actifs) ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay) sur le spectromètre PAXY. Deux configurations ont été choisies : 5 m pour une longueur d'onde de 9,6 Å et 2 m pour une longueur d'onde de 6 Å.

Une image 2D de diffusion est obtenue pour chaque configuration. Celle-ci prend en compte la diffusion de l'échantillon et celle de son environnement. S'ensuit alors un traitement des mesures avec

² Les numéros atomiques de l'Al, du Mg et du Si étant très proches, la diffusion des rayons X ne donnerait que peu de contraste.

l'élimination des points indésirables de la courbe (points au bord et centre du détecteur) et de l'influence de l'environnement (diffusion du porte échantillon, bruit de fond non atténué), puis un regroupement radial [15]. A partir des données corrigées, les données sont normalisées (intensités en cm^{-1} , vecteurs de diffusion en \AA^{-1}). Les mesures des différentes configurations sont ensuite regroupées pour chaque échantillon. Un exemple de courbe de diffusion corrigée et montrant un bon recouvrement pour les différentes configurations est présenté sur la Figure 2.27. Le tracé des courbes $\log(I) = f(q^2)$ et $Iq^2 = f(q)$ (courbe de Kratky) à partir des données normalisées, permet d'avoir accès à certaines données comme le rayon de Guinier R_g donnant une information sur une taille moyenne des précipités. De même, l'aire sous la courbe $Iq^2 = f(q)$, notée Q_0 , peut être liée à la fraction volumique de précipités. Pour plus de précisions, le lecteur pourra se référer aux articles de Deschamps et al. [16] et De Geuser et al. [13]. Dans le cas des nano-phases sous forme de fines aiguilles, une procédure spécifique est appliquée. Le signal a été modélisé par une distribution de précipités cylindriques dont le rapport d'aspect suit une distribution lognormale comme utilisé dans l'article de Donnadiou et al. [17].

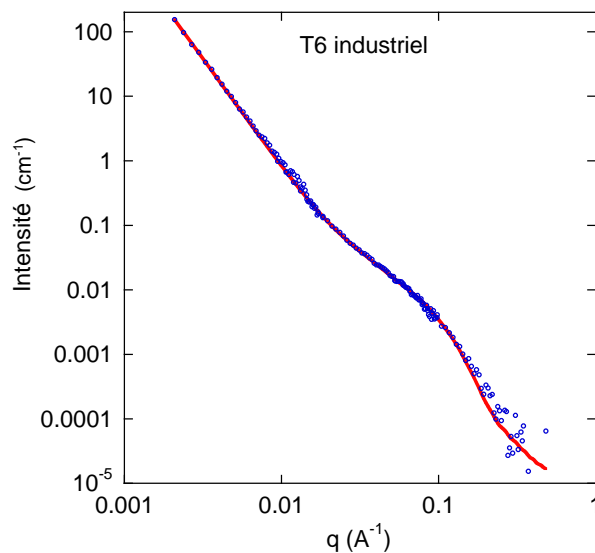


FIGURE 2.27 - Exemple de courbe de diffusion associée à l'analyse de l'alliage 6061-T6 industriel, en bleu : les points expérimentaux, en rouge : une modélisation pour une distribution de cylindres avec contribution de phases grossières.

2.3.2. Caractérisation de la structure des précipités

L'identification de la structure des précipités ainsi que celle des interfaces précipité/matrice a été effectuée en condition d'imagerie en Haute Résolution. Ces analyses ont été menées sur un MET JEOL 2010 FEG (canon à émission de champ), de tension d'accélération 200kV, équipé de pièces polaires permettant d'atteindre une résolution de 0,19 nm. Pour que les conditions d'imagerie soient optimales, l'échantillon doit être le plus mince et le moins incliné possible (faible angle de tilt), notamment lorsque l'on cherche à orienter le précipité ou la matrice suivant un axe de zone particulier.

2.3.3. Caractérisation de la chimie des précipités

Les différentes techniques utilisées, permettant de mettre en évidence la chimie des phases et des joints de grains, sont l'EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), l'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), l'EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) et la Sonde Atomique Tomographique (SAT).

Les analyses EDX

L'analyse EDX se base sur la détection des photons X émis après ionisation et désexcitation d'un échantillon bombardé par un faisceau focalisé d'électrons. Tous les éléments portant les numéros atomiques allant de 4 (Be) à 92 (U) peuvent être détectés. Des analyses qualitatives (identification des pics), quantitatives ainsi que des cartographies en éléments peuvent être acquises. Le MET JEOL 2010 présentant un détecteur INCA (diode silicium-lithium) a été choisi pour les analyses STEM-EDX.

Les analyses EELS et EFTEM

L'analyse par spectre EELS consiste à mesurer la perte d'énergie des électrons entrés en interaction inélastique avec l'objet analysé. L'ionisation des atomes cibles par les électrons incidents conduit à une perte d'énergie de ces derniers dont la valeur, spécifique des atomes ionisés, permet d'identifier chimiquement les constituants de l'échantillon. L'imagerie filtrée (EFTEM), soit la sélection en énergie des électrons aux seuils d'ionisation d'atomes en particulier, permet d'obtenir des cartographies en éléments de l'objet observé. Il est possible d'obtenir ces images grâce à un filtre GIF dont le MET JEOL 2100 est équipé. Pour chaque cartographie, le bruit de fond a été estimé suivant la méthode des « deux fenêtres » et des « trois fenêtres » (sélection d'un ou deux intervalles en énergie en amont du pic pour l'estimation du bruit de fond et d'un intervalle au niveau du pic correspondant à un élément, le BDF est alors ôté au pic, voir [18]). L'EELS permet également d'estimer l'épaisseur de la zone observée. Des cartographies d'épaisseur donnent une valeur t/λ pour chaque pixel, λ étant le libre parcours moyen des électrons diffusés inélastiquement. Cette valeur de t/λ correspond à $\ln(I/I_0)$ avec I l'aire totale sous le spectre et I_0 l'aire sous le pic d'électrons n'ayant pas perdu d'énergie (zéro loss) selon le modèle « log-ratio ». Le libre parcours moyen se calcule suivant l'équation [19] :

$$\lambda = \frac{106.F.E_0}{E_m \cdot \ln(2E_0\beta / E_m)} \quad 2.20$$

Pour un angle de collection β de $22,1^\circ$, une tension d'accélération E_0 de 200 kV, un facteur relativiste F de 0,62 (se calcule à partir de E_0) et une perte d'énergie moyenne $E_m = 7,6.Z_{ef}^{0,36}$ (Z_{ef} équivalent à Z_{Al}), le libre parcours moyen vaut **108,6 nm**. Cette valeur multipliée à la valeur moyenne de t/λ mesurée sur la cartographie (pic de l'histogramme sur la Figure 2.28.b) donne l'épaisseur moyenne de

la zone observée. La Figure 2.28.a présente un exemple de cartographie d'épaisseur et son histogramme associé (Figure 2.28.b).

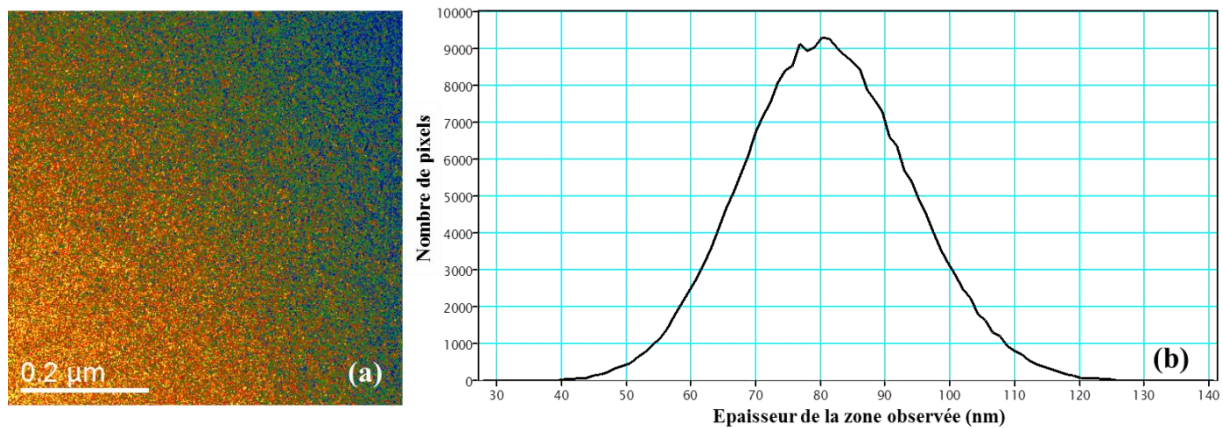


FIGURE 2.28 – (a) Cartographie d'épaisseur et (b) histogramme associé à la cartographie.

La sonde atomique tomographique

La SAT permet à la fois de mesurer la composition des phases à l'échelle nanométrique et d'imager la distribution des atomes en trois dimensions. Cette technique consiste en l'application d'un fort potentiel électrique ($\sim 10\text{kV}$) à des échantillons sous forme de fines pointes ($r_c < 100\text{nm}$) à température cryogénique (quelques dizaines de degrés Kelvin) [20]. Par impulsions électriques ou lasers, un champ électrique ($\sim 10^{10}\text{ V/m}$) se crée à la surface de la pointe induisant l'évaporation des atomes sous forme d'ions ou de molécules. Ceux-ci sont alors projetés sur un détecteur mesurant leur temps de vol et la position de l'impact. La connaissance du temps de vol donne accès à la valeur du rapport masse/charge par spectrométrie de masse à temps de vol ce qui permet de remonter à la nature des atomes évaporés [21,22]. La mesure de la position de l'impact informe sur la position qu'occupait l'atome dans la pointe et permet une reconstruction 3D des objets. Un schéma du dispositif est présenté sur la Figure 2.29.a.

Dans le cadre de la thèse, la sonde atomique LEAP 3000XHR de l'IM2NP de Marseille et également la sonde LEAP 4000XHR du CEA Saclay (SEMI) ont été utilisées. Des analyses ont été effectuées en mode électrique (pulse électrique de 20%) et laser (énergie de pulse de 0,4nJ) à une température de 40K. Les pointes d'alliage non irradié et irradié aux ions (165 dpa) ont été préparées à partir de lames minces polies une face au moyen d'un FIB (Focused Ion Beam). Ce dernier consiste en un microscope électronique à balayage à double faisceau (électronique et ionique au galium) FEI. Une image représentant le sommet d'une telle pointe est présentée sur la Figure 2.29.b.

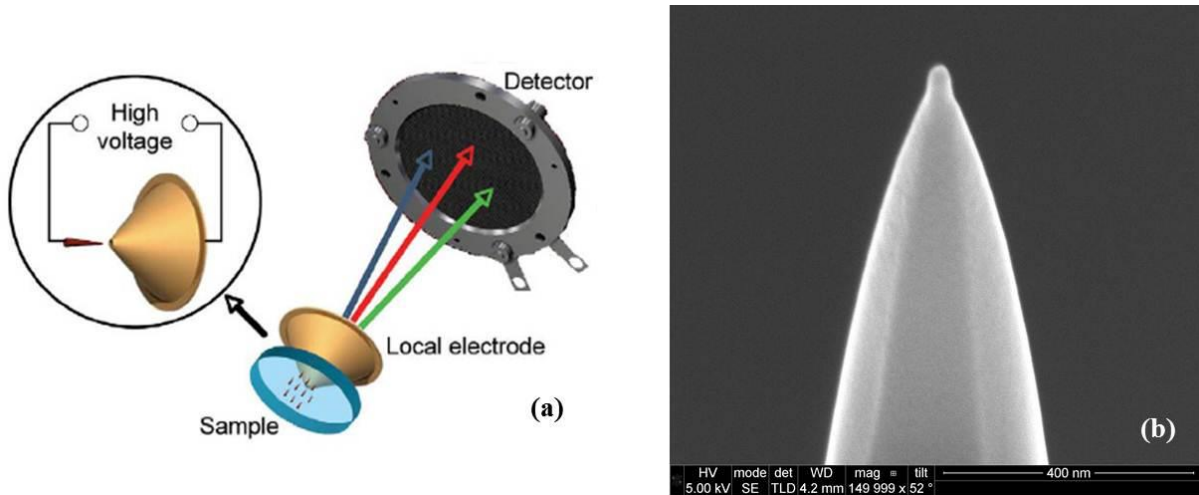


FIGURE 2.29 – (a) Schéma du dispositif sonde atomique 3D [20]. (b) Image MEB d'une pointe préparée au FIB.

Les données issues de l'analyse en sonde ont été traitées dans le logiciel IVAS[®] de Cameca[®]. Ce dernier permet la reconstruction spatiale de la pointe à partir de l'ajustement de différents paramètres géométriques (facteurs de compression d'image...) et de la position des ions sur le détecteur. Il permet également de traduire le temps de vol en rapport masse/charge pour chaque ion à partir de l'évolution du potentiel appliqué. Le traitement des données dans IVAS aboutit à la reconstruction de la pointe (matrice + précipités) en 3D. Les précipités sont ensuite identifiés suivant la méthode de distribution aux plus proches voisins (« cluster analysis »). Cette méthode s'appuie sur l'hypothèse que la distance entre deux atomes de solutés est plus petite dans un amas que dans la matrice. Pour lancer l'algorithme, il suffit de fixer les paramètres d_{\max} , distance maximale séparant deux solutés dans un même amas, N_{\min} nombre minimal de solutés constituant un amas (exclut les fluctuations aléatoires de concentration) et d_{er} distance d'érosion (suppression de couches atomiques en périphérie des précipités correspondant à la matrice) [23]. A la fin de la procédure, une composition atomique moyenne en cœur de chaque amas est obtenue.

2.4. Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] Y. Shen, "Analyse microstructurale des démonstrateurs caisson RJH en alliage d'aluminium 6061-T6," DEN/DANS/DMN/SRMA/LC2M/NT/2010-3150/ A, 2010.
- [2] Y. Shen, "Comportement et endommagement de l'alliage d'aluminium 6061-T6 : approche micromécanique," DEN/DANS/DMN/SRMA/LC2M/NT/2010-3177/ A.
- [3] C. Lemaignan, "Interactions particules matière et défauts élémentaires," in *Science des Matériaux pour le Nucléaire*, EDP Sciences., Les Ulis, 2004.
- [4] S. Pellegrino, P. Trocellier, S. Miro, Y. Serruys, É. Bordas, H. Martin, N. Chaâbane, S. Vaubailon, J. P. Gallien, and L. Beck, "The JANNUS Saclay facility: A new platform for materials irradiation, implantation and ion beam analysis," *20th Int. Conf. Ion Beam Anal.*, vol. 273, no. 0, pp. 213–217, Feb. 2012.
- [5] J. F. Ziegler, J. Biersack, and U. Littmark, *The stopping and range of ions in solid*, Pergamon Press. New York, 1985.

- [6] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, and F. A. Garner, "On the use of SRIM for computing radiation damage exposure," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 310, no. 0, pp. 75–80, Sep. 2013.
- [7] H. H. Neely and W. Bauer, "Electron-Irradiation Damage-Rate Measurements in Aluminum," *Phys. Rev.*, vol. 149, no. 2, pp. 535–539, Sep. 1966.
- [8] P. Jung, "Average atomic-displacement energies of cubic metals," *Phys Rev B*, vol. 23, no. 2, pp. 664–670, Jan. 1981.
- [9] "Présentation de la plateforme JANNuS - Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation," *Doss. Presse*, Juin 2011.
- [10] Y. Serruys and P. Trocellier, "La plate-forme Jannus : simuler par faisceaux d'ions l'irradiation des matériaux," *Clefs CEA*, vol. 55, 2007.
- [11] J. Garnier, "Rapport de synthèse du programme Floréal - Identification finale de la loi de relaxation sous irradiation du 6061-T6 après 16 phases d'irradiation," DEN/DANS/DMN/SRMA/LC2M/NT/2013-3423/A.
- [12] K. Farrell and R. T. King, "Tensile properties of neutron-irradiated 6061 aluminium alloy in annealed and precipitation-hardened conditions," *ASTM STP 683*, pp. 440–449, 1978.
- [13] F. De Geuser and A. Deschamps, "Precipitate characterization in metallic systems by small-angle X-ray or neutron scattering," *Use Large Scale Facil. Res. Metall. Util. Gd. Instrum. Pour Rech. En Métallurgie*, vol. 13, no. 3, pp. 246–256, Apr. 2012.
- [14] J. Cotton P., "DNPA : introduction et variations sur le contraste," *J Phys IV Fr.*, vol. 09, no. PR1, pp. Pr1–21, Jan. 1999.
- [15] D. Maisonnnette, "Influences mécaniques et métallurgiques de procédés haute température sur un alliage d'aluminium 6061-T6," 2010.
- [16] A. Deschamps and F. De Geuser, "On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, pp. 343–352, 2011.
- [17] P. Donnadiou, F. Carsughi, A. Redjaïmia, C. Diot, and G. Lapasset, "Nanoscale Hardening Precipitation in AlMgSi Alloys : A Transmission Electron Microscopy and Small-Angle Neutron Scattering Study," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 31, pp. 212–22, 1998.
- [18] D. B. Williams and C. B. Carter, "High Energy-Loss Spectra and Images," in *Transmission Electron Microscopy : a text book for Materials Science*, Springer-Verlag New York Inc., 2009, pp. 715–739.
- [19] H. R. Zhang, R. F. Egerton, and M. Malac, "Local thickness measurement through scattering contrast and electron energy-loss spectroscopy," *Micron*, vol. 43, pp. 8–15, 2012.
- [20] A. Cerezo, P. H. Clifton, M. J. Galtrey, C. J. Humphreys, T. F. Kelly, D. J. Larson, S. Lozano-Perez, E. A. Marquis, R. A. Oliver, G. Sha, K. Thompson, M. Zandbergen, and R. L. Alvis, "Atom probe tomography today," *Mater. Today*, vol. 10, no. 12, 2007.
- [21] F. De Geuser, "Interprétation et traitement des données de sonde atomique tomographique : application à la précipitation dans les Al-Mg-Si," Thèse de doctorat, 2005.
- [22] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer Verlag New York. 2012.
- [23] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfing, B. P. Geiser, and T. F. Kelly, "Selected Analysis Topics," in *Local Electrode Atom Probe Tomography - a user's guide*, Springer-Verlag New York, 2013.

Chapitre 3.

Stabilité des dispersoïdes sous irradiation aux ions et aux électrons

Les dispersoïdes présents dans les alliages de la série 6000 à l'état non irradié ont déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études. Cependant, il n'existe, à notre connaissance, aucun article traitant de leur stabilité sous irradiation. Ce chapitre propose d'étudier le comportement des dispersoïdes lorsque ces derniers sont irradiés par un faisceau d'ions ou d'électrons. Dans un premier temps, les résultats de la caractérisation à fine échelle des dispersoïdes sont donnés. Leur comportement sous irradiation est ensuite exposé et discuté.

3.1.	Caractérisation des dispersoïdes à l'état non irradié.....	70
3.1.1.	Taille et dispersion	70
3.1.2.	Structure des dispersoïdes et de l'interface dispersoïde/matrice	72
3.1.3.	Composition chimique des dispersoïdes	75
3.1.4.	Hétérogénéité de distribution des éléments : Mise en cœur/coquille	79
3.2.	Stabilité des dispersoïdes sous irradiation	83
3.2.1.	Stabilité des dispersoïdes après irradiation aux ions (165 dpa).....	83
3.2.2.	Stabilité de la structure cœur/coquille sous irradiation aux électrons (150 dpa).....	87
3.3.	Conclusions du chapitre 3.....	95
3.4.	Références bibliographiques du chapitre 3.....	96

3.1. Caractérisation des dispersoïdes à l'état non irradié

3.1.1. Taille et dispersion

Dispersoïde est le nom donné aux intermétalliques présents dans l'alliage à l'échelle submicronique. On les distingue donc très nettement des phases nanométriques β'' ainsi que des intermétalliques au fer plus grossiers du fait de leur taille, de leur forme et de leur répartition.

Dans l'alliage étudié, les dispersoïdes sont répartis de façon homogène comme le montre la Figure 3.30. Ils présentent différentes morphologies. On les observe tout d'abord sous forme de longues plaquettes de longueur moyenne 500 nm, mais qui ne représentent que 2% du nombre total des dispersoïdes (Figure 3.30.b). De par leur faible densité, ces plaquettes ne seront pas étudiées dans la suite de ce chapitre. On retrouve également les dispersoïdes sous forme parallélépipédique (environ 12 % du nombre total des dispersoïdes, Figure 3.30.c) ou sous forme sphérique (Figure 3.30.d). La taille des dispersoïdes a été mesurée pour ces deux morphologies confondues en utilisant le diamètre équivalent³. L'histogramme de distribution de taille est présenté sur la Figure 3.31. Leur diamètre équivalent s'étale de 40 à 200 nm avec une valeur moyenne de 106 ± 2 nm. Certains dispersoïdes de morphologie sphérique peuvent atteindre 500 nm de diamètre, mais ceux-ci demeurent rares. La densité des dispersoïdes, toutes morphologies confondues, vaut $(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{19} / \text{m}^3$ (épaisseur moyenne des lames MET observées fixée à 150 nm).

³ Voir chapitre 2 section 2.3.1.

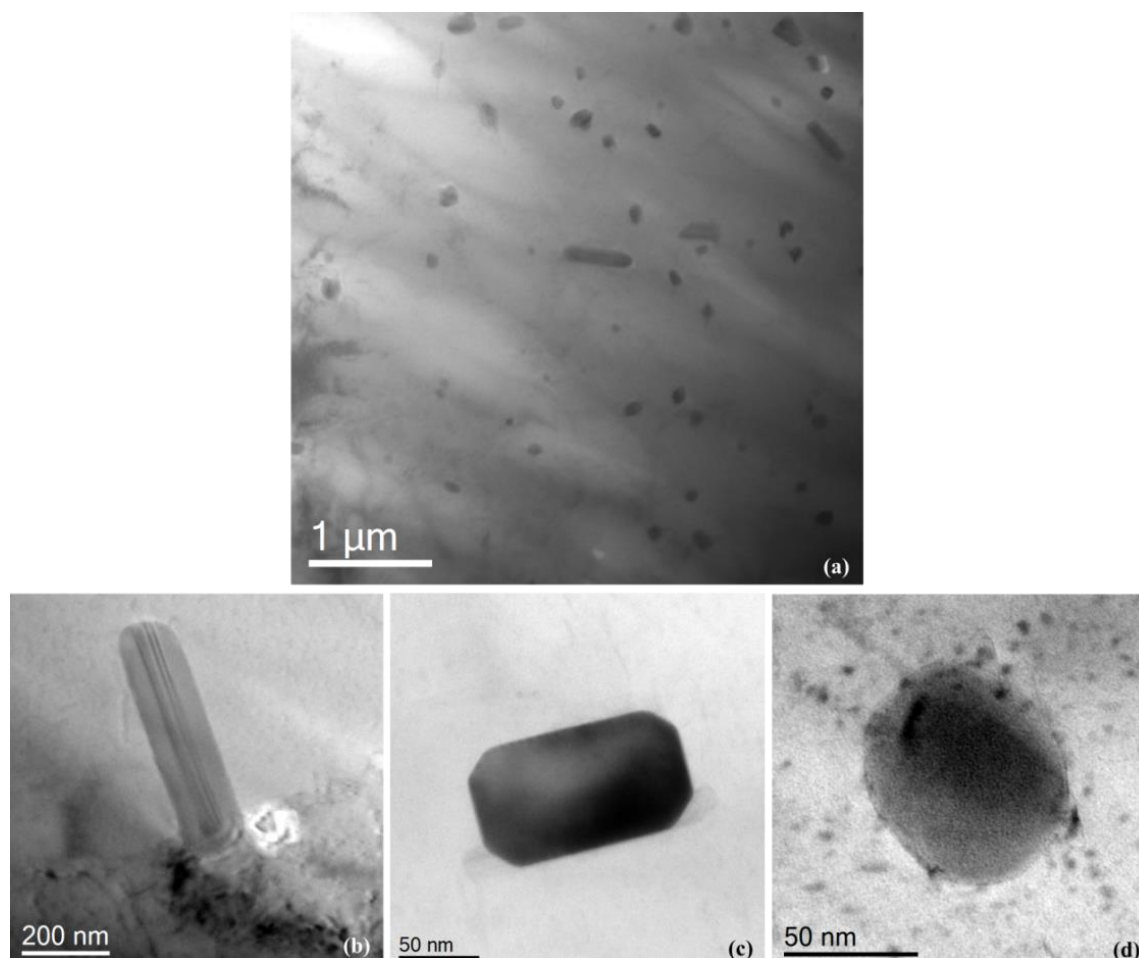


FIGURE 3.30 – Répartition et morphologies des dispersoïdes. (a) Image en champ clair d'une zone présentant différents types de dispersoïdes. Dispersoïde sous forme (b) de plaquette, (c) parallélépipédique à coins plus ou moins ronds et (d) sphérique.

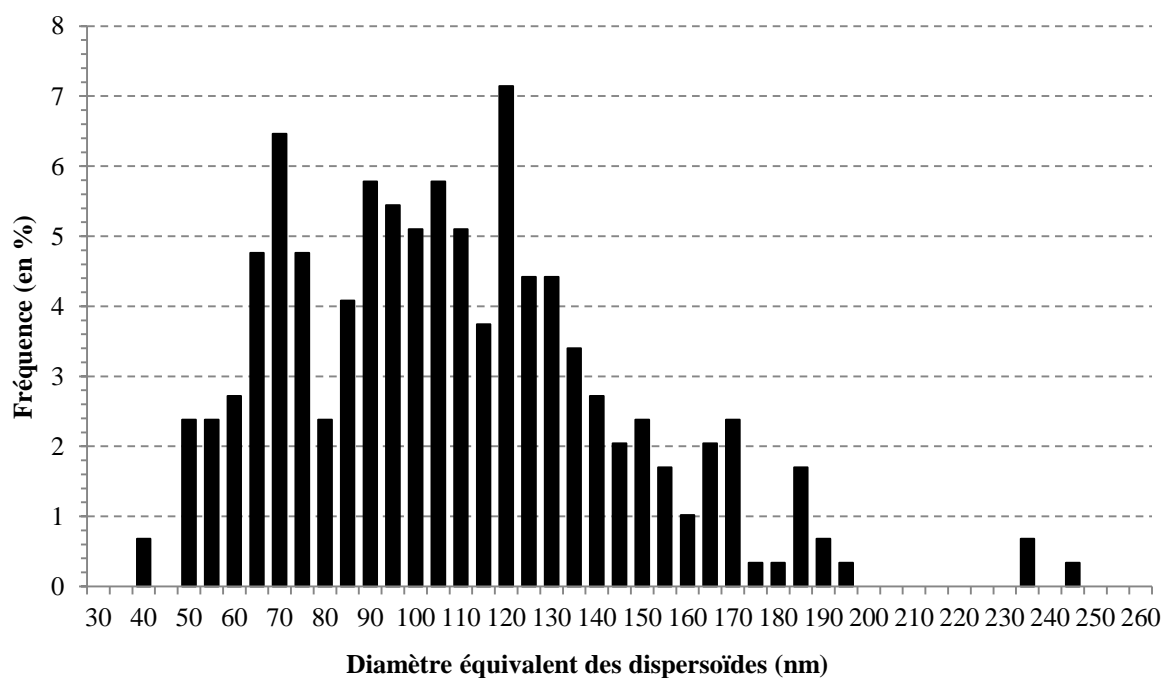


FIGURE 3.31 – Histogramme de distribution de diamètres équivalents des dispersoïdes (mesure sur 294 précipités).

3.1.2. Structure des dispersoïdes et de l'interface dispersoïde/matrice

Structure cristallographique des dispersoïdes

La structure des dispersoïdes de section parallélépipédique ou de forme sphérique a fait l'objet d'investigations basées sur deux techniques de microscopie électronique en transmission : la diffraction et l'imagerie en Haute Résolution. La Figure 3.32.a présente un dispersoïde imagé en champ clair et la Figure 3.32.b. présente le cliché de diffraction associé. Les distances inter-réticulaires mesurées sur le cliché correspondent aux plans (002), (020), et (001) avec $d_{002} = d_{020} = 0,63 \pm 0,02$ nm, $d_{011} = 0,89 \pm 0,02$ nm et l'angle entre les plans (002) et (011) est de 45° . Le cliché indexé coïncide avec la structure cubique centrée orientée suivant l'axe de zone [100]. Le paramètre de maille mesuré vaut $1,26 \pm 0,03$ nm, en accord avec la littérature [1].

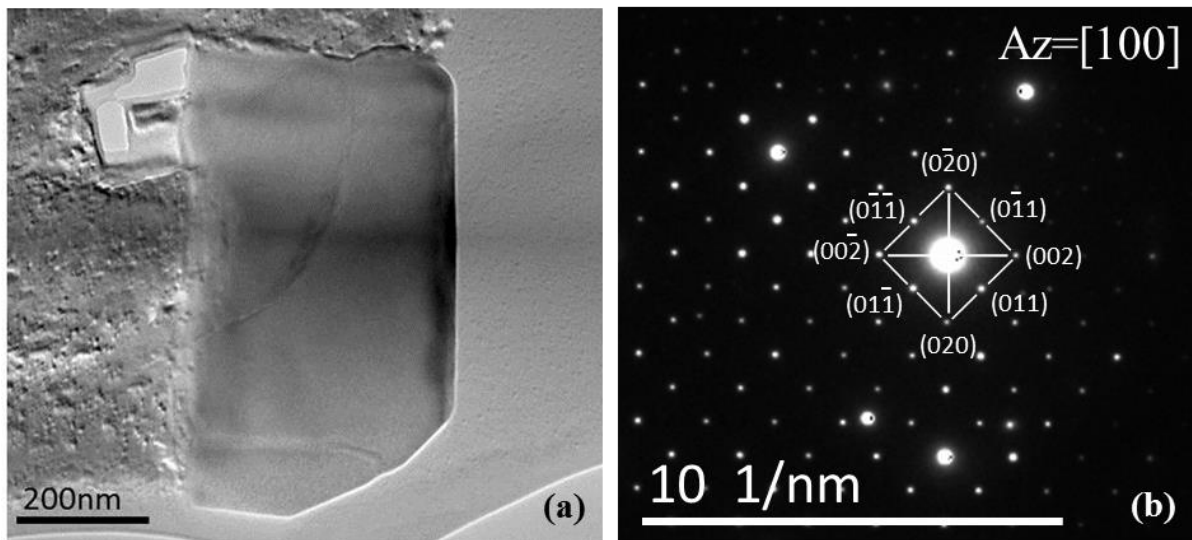


FIGURE 3.32 – Structure cristallographique d'un dispersoïde dans l'alliage 6061-T6. (a) Image en champ clair d'un dispersoïde (localisé sur un joint de grain expliquant la différence de contraste de part et d'autre). (b) Cliché de diffraction associé au dispersoïde orienté suivant l'axe de zone [100].

La Figure 3.33.a. présente un cliché en haute résolution (METHR) d'un dispersoïde. L'agencement atomique apparaît de structure cubique (Figure 3.33.b) avec une distance entre plans de l'ordre de 1,2 nm. La transformée de Fourier associée à l'image HR est présentée sur la Figure 3.33.c ainsi que sa simulation par le logiciel CaRIne (Figure 3.33.d). Les distances inter-réticulaires mesurées correspondent aux plans (001), (010), et (011) avec $d_{001} = d_{010} = 1,23 \pm 0,02$ nm, $d_{011} = 0,87 \pm 0,02$ nm et l'angle entre les plans (001) et (011) est de 45° . La structure correspond de fait à une structure cubique simple. La maille est orientée suivant l'axe de zone [100] et le paramètre de maille déduit de la mesure de ces plans vaut $1,23 \pm 0,03$ nm. Cette valeur reste proche de ce qui peut être lu dans la littérature [1].

Sur la transformée de Fourier se distinguent également des taches liées à la matrice. Les distances inter-réticulaires correspondent aux plans (-111) , $(1-11)$, et (002) de la structure cubique à faces centrées de la matrice ($d_{111} = d_{1-11} = 0,23 \pm 0,02$ nm, $d_{002} = 0,19 \pm 0,02$ nm avec un angle de 55° entre les plans (-111) et (002)). Le paramètre de maille mesuré vaut 0,405 nm comme attendu et la matrice est orientée suivant l'axe de zone $[110]$. Une relation d'orientation entre le dispersoïde et la matrice peut donc s'écrire $[110]_{Al} // [100]_D$. Celle-ci est en accord avec l'une des relations d'orientation parmi celles établies par Donnadiou et al. [2] pour les dispersoïdes α -Al(Fe,Mn)Si dans l'alliage 6013.

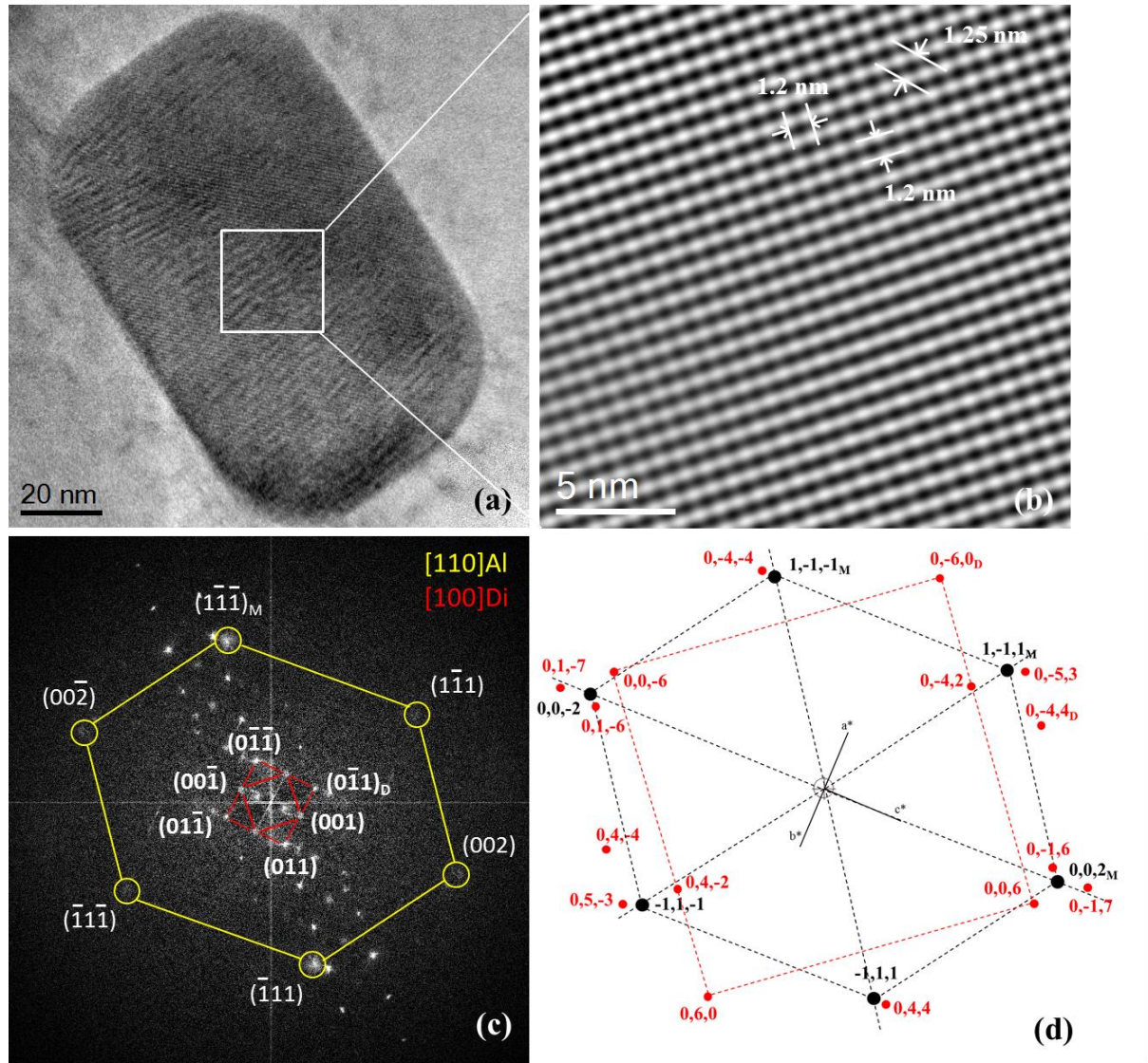


FIGURE 3.33 – Structure cristallographique d'un dispersoïde dans l'alliage 6061-T6. (a) Image en champ clair d'un dispersoïde. (b) Imagerie en Haute Résolution. (c) Transformée de Fourier (FFT) associée à l'image HR. (d) Simulation de la FFT par CarIne.

Structure de l'interface dispersoïde/matrice

Les dispersoïdes de type α -Al(Mn,Fe)Si sont considérés dans plusieurs articles comme étant incohérents avec la matrice [1–3]. Li et al. [4] ainsi que Muggerud et al. [5] proposent une étude des dispersoïdes α -Al(Mn,Fe)Si dans les alliages de la série 3000 (Al-Mn-Fe-Si). Li et al. [4] observent des franges de Moiré et des dislocations au niveau de la plupart des dispersoïdes (préférentiellement autour des plaquettes). Ils montrent par METHR et simulation de structure qu'un dispersoïde α -Al(Mn,Fe)Si sous forme d'une longue plaquette est partiellement cohérent avec la matrice selon la relation d'orientation suivante : $[1-11]_D // [1-11]_{Al}$, $(5-2-7)_D // (011)_{Al}$. Cependant, ces résultats ne sont valables que pour cette morphologie de dispersoïde.

La structure de l'interface entre la matrice et un dispersoïde Al(Cr,Fe,Mn)Si de section parallélépipédique a été investiguée en METHR à fort grandissement. Une image METHR de l'interface est représentée sur la Figure 3.34.b. La transformée de Fourier associée à cette image et sa simulation par le logiciel CaRIne sont également représentées sur la Figure 3.34.c et la Figure 3.34.d. Les distances inter-réticulaires correspondent aux plans (006), (060) avec $d_{006} = d_{060} = 0,22 \pm 0,02$ nm. On distingue également les plans (0-71) avec $d_{0-71} = 0,18 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$ et l'angle entre les plans (006) et (0-71) vaut $81,5^\circ \pm 0,5^\circ$. Ce dispersoïde est de structure cubique orientée suivant l'axe de zone [100]. Cependant l'identification des plans (006), (060) et (0-71) ne permet pas de trancher entre cubique centrée et simple. Le paramètre de maille déduit de la mesure des plans vaut $1,30 \pm 0,03$ nm. La relation d'orientation entre la matrice et le dispersoïde est la même que précédemment, le dispersoïde orienté suivant l'axe de zone [100] est entouré d'une matrice orientée suivant l'axe [110]. Une continuité entre les plans $(0,4,4)_D$ et $(-1,1,-1)_{Al}$ est observée ce qui n'était pas le cas pour le dispersoïde précédent. Ceci montre qu'il existe une légère différence d'orientation entre ces deux dispersoïdes et la matrice.

Sur l'image METHR de la Figure 3.34.b, on distingue très nettement la maille de la matrice et celle du dispersoïde. Les atomes ont été dessinés par des disques respectivement jaunes et rouges. A la jonction de ces deux réseaux (encadrée en bleu), aucune continuité entre les deux réseaux n'est observée. L'interface dispersoïde/matrice est vraisemblablement incohérente. Il n'est cependant pas exclu que le dispersoïde puisse avoir des relations de cohérence avec la matrice selon d'autres directions. Néanmoins, le résultat de la Figure 3.34 rejoint la constatation de Donnadiou et al. [2] sur l'incohérence des dispersoïdes α -Al(MnFe)Si.

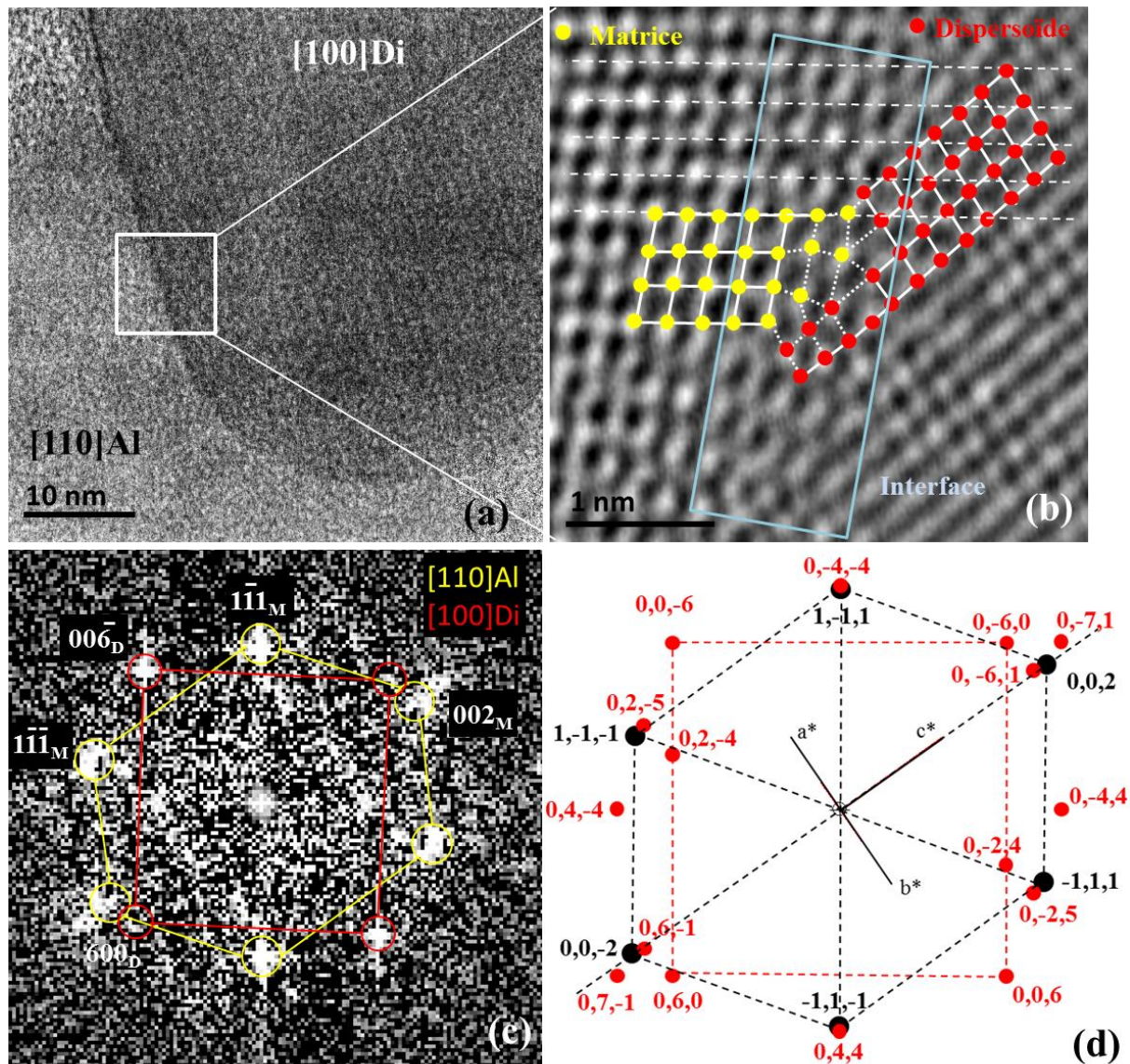


FIGURE 3.34 - Structure de l'interface dispersoïde/matrice. (a) Image en champ clair de l'interface à faible grandissement. (b) Image Haute Résolution de l'interface précipité/matrice à plus fort grandissement. (c) Transformée de Fourier associée à l'interface. (d) Simulation de la FFT par CaRIne.

3.1.3. Composition chimique des dispersoïdes

A la lecture de la littérature, on peut s'attendre à ce que les dispersoïdes contiennent Cr, Mn, Fe, Al et Si. Afin de vérifier cette affirmation, des analyses par pointé EDS sur 22 dispersoïdes ont été réalisées. Un spectre EDS est présenté sur la Figure 3.35. L'analyse de tous les spectres EDS montre que les dispersoïdes sont riches en Cr, Fe et Mn. En revanche, une indétermination subsiste quant à la présence d'Al et Si puisque le signal détecté peut également provenir de la matrice. Cependant, le signal de Si est si élevé qu'il semble impossible qu'il ne provienne exclusivement de la matrice. Le pic de Mg provient très certainement de la matrice puisque les dispersoïdes n'en contiennent théoriquement pas.

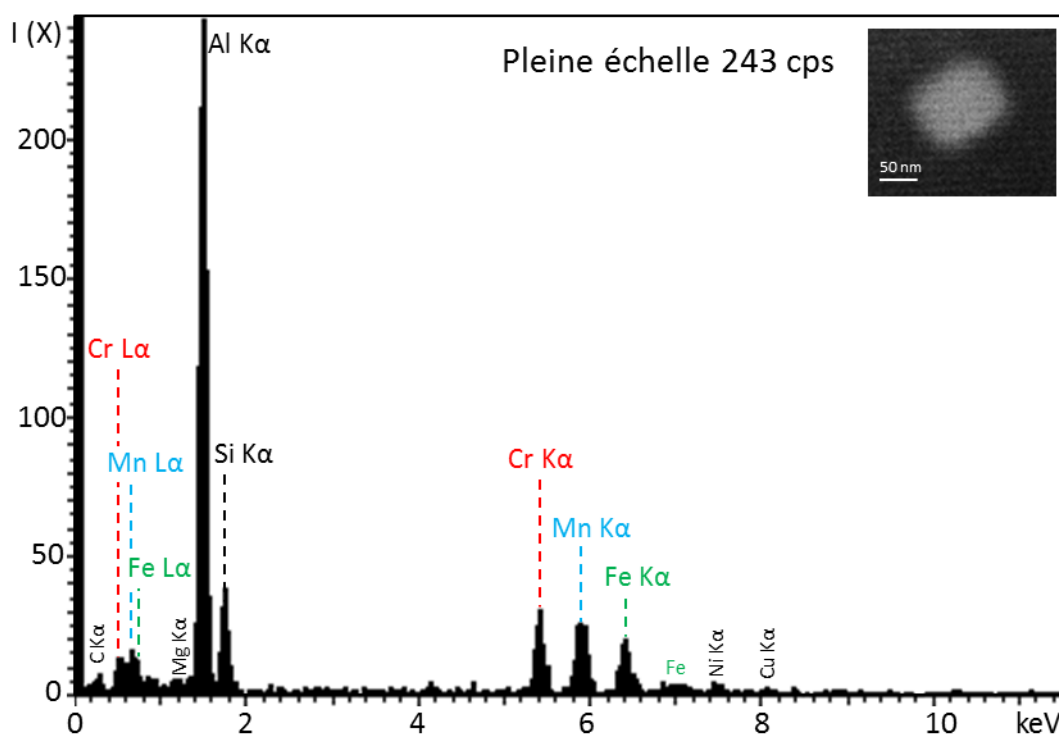


FIGURE 3.35 - Spectre EDS (pointé sur le dispersoïde).

Les rapports moyens Fe/Cr, Mn/Cr et Fe/Mn sont présentés dans le Tableau 3.12⁴. Pour chaque dispersoïde, les ratios Fe/Cr et Mn/Cr mesurés sont inférieurs à 1, les dispersoïdes contiennent donc plus de Cr que de Fe et de Mn. Le ratio Fe/Mn peut être quant à lui inférieur ou supérieur à 1 suivant le dispersoïde analysé. Les proportions en Cr, Fe et Mn ont également été analysées par spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS). Leur répartition au sein des dispersoïdes a été investiguée grâce à l'imagerie filtrée (EFTEM). La gamme d'énergies choisie pour les éléments Cr, Mn, Fe est [450-900] eV et [1200-2200] eV pour Al et Si. Sur les 5 dispersoïdes analysés, un seul présente plus de Fe que de Cr et Mn. Les spectres EELS et les cartographies EFTEM correspondant à ce dispersoïde sont présentés sur la Figure 3.36. Les autres dispersoïdes analysés en EELS contiennent plus de Cr et parfois plus de Mn que de Fe. Les résultats correspondant à un dispersoïde riche en Cr sont présentés sur la Figure 3.37. L'analyse de l'aire sous les seuils d'ionisation après soustraction du bruit de fond des spectres EELS permet d'obtenir la quantité atomique de chaque espèce. Les ratios atomiques moyens obtenus par analyse des spectres EELS sont donnés dans le Tableau 3.12. Même si les rapports obtenus par EELS et EDS sont différents, la même tendance est observée. Les dispersoïdes contiennent plus de Cr et majoritairement plus de Mn que de Fe.

⁴ L'épaisseur des zones analysées en EDS est comprise entre 50 et 150 nm.

TABLEAU 3.12 - Récapitulatif des différents ratios obtenus par analyse des spectres EDS et EELS de dispersoïdes riches en Cr.

ratio atomique Analyse	Fe/Cr	Fe/Mn	Mn/Cr
EDS	$0,38 \pm 0,22$	$0,85 \pm 0,50$	$0,44 \pm 0,12$
EELS	$0,62 \pm 0,29$	$0,64 \pm 0,18$	$0,80 \pm 0,36$

Un des principaux résultats sur l'étude de la chimie et de la structure des dispersoïdes dans la littérature est la dépendance du ratio Fe/Cr et Fe/Mn avec leur structure cristallographique. En effet, un enrichissement en Fe du dispersoïde s'accompagne d'un passage de la structure cubique simple à cubique centrée [2]. Cette affirmation a pu être confirmée dans le cas des deux dispersoïdes présentés dans cette section. En effet, le dispersoïde de structure cubique centrée (Figure 3.32) est plus riche en Fe qu'en Cr et Mn (Figure 3.36) tandis que le dispersoïde de structure cubique simple (Figure 3.33) est plus riche en Cr qu'en Fe (Figure 3.37). Il présente également plus de Fe que de Mn. Ceci suggère que, dans le cas des dispersoïdes Al(Cr,Fe,Mn)Si, le rapport Fe/Mn n'a que peu d'influence sur la structure du dispersoïde. Seule la quantité de Fe par rapport à celle du Cr semble régir la modification de structure. Ces résultats vont dans le sens de la littérature pour les deux dispersoïdes analysés.

Les pics correspondant à Mg et Si observés sur la Figure 3.36.a peuvent provenir à la fois du précipité et de la matrice. La présence de Si et Al au sein des dispersoïdes est difficile à attester par analyse de dispersoïdes non isolés de la matrice à la fois en EDS et EELS. Il est également difficile d'accéder à la cartographie EFTEM du Si vu sa valeur élevée de seuil d'ionisation K.

Les cartographies EFTEM présentées sur la Figure 3.36 et la Figure 3.37 mettent en évidence la distribution des éléments Cr, Mn et Fe au sein des dispersoïdes. Dans le cas du premier dispersoïde, l'intensité du Fe semble plus importante que celle du Cr et Mn ce qui peut s'expliquer par la quantité plus élevée de Fe dans le dispersoïde. Néanmoins, toujours pour ce même dispersoïde, on remarque une hétérogénéité de répartition du Cr. Cet élément est, en effet, préférentiellement localisé vers l'interface dispersoïde/matrice plutôt qu'à cœur. Le Mn et le Fe semblent répartis de façon plus homogène. Dans le cas du deuxième dispersoïde, la répartition des éléments est homogène.

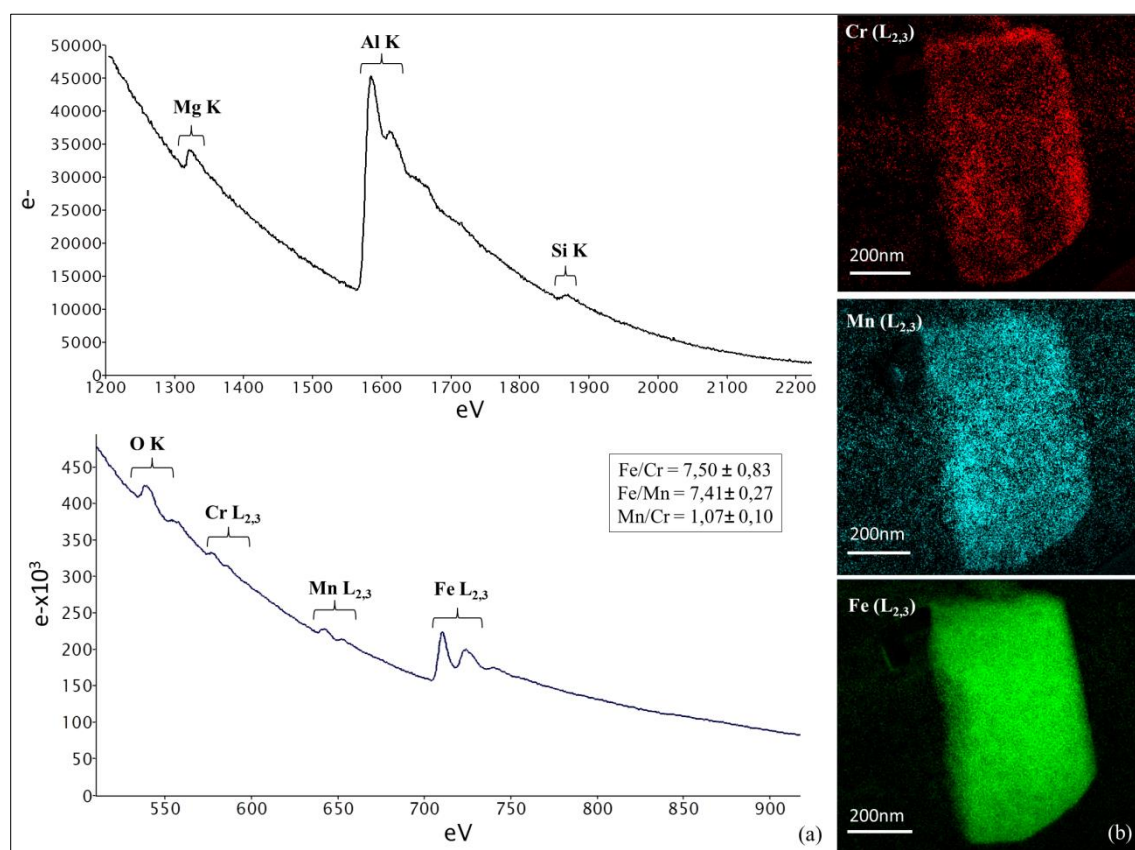


FIGURE 3.36 – Chimie du dispersoïde de structure cubique centrée de la Figure 3.32.
(a) Spectres EELS. (b) Cartographies EFTEM des éléments.

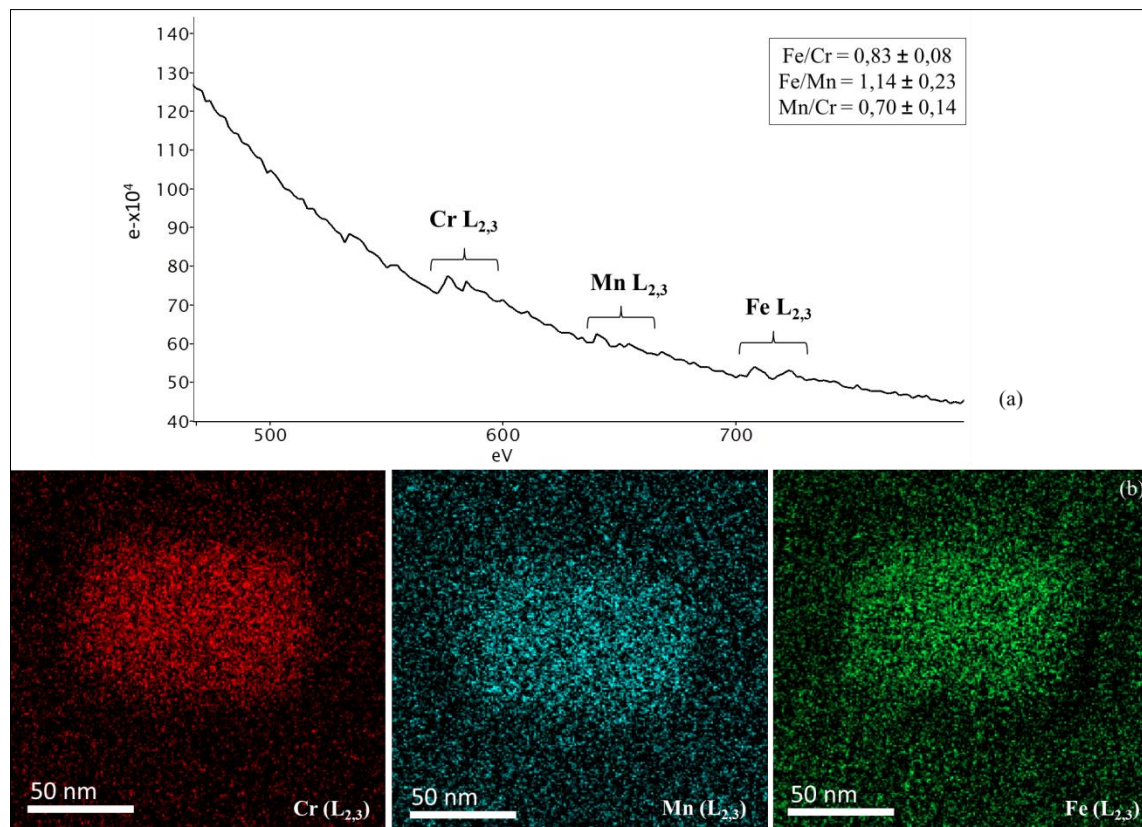


FIGURE 3.37 – Chimie du dispersoïde de structure cubique simple de la Figure 3.33 .
(a) Spectre EELS. (b) Cartographies EFTEM des éléments.

3.1.4. Hétérogénéité de distribution des éléments : Mise en cœur/coquille

3.1.4.1. Résultats expérimentaux

Dans certains dispersoïdes, la distribution des éléments Cr, Mn et Fe est hétérogène. Les cartographies EFTEM de la Figure 3.38.a et de la Figure 3.38.c, ainsi que les courbes de distribution de la Figure 3.38.b et de la Figure 3.38.d montrent la répartition du Cr dans deux dispersoïdes. Les cartographies mettent en évidence une déplétion en Cr au centre du dispersoïde résultant de la formation d'une coquille de Cr. La cartographie EFTEM de la Figure 3.38.a a été superposée aux cartographies EFTEM du Mn et Fe de ce même dispersoïde. Ces superpositions (Figure 3.45.a et Figure 3.45.b) montrent que l'hétérogénéité de répartition du Cr est anti-corrélée à la répartition du Mn et du Fe. En effet, ces éléments semblent préférentiellement répartis au centre du dispersoïde tandis que le Cr est plutôt réparti vers l'interface. On devine sur ces images les prémices d'une structure cœur/coquille des éléments.

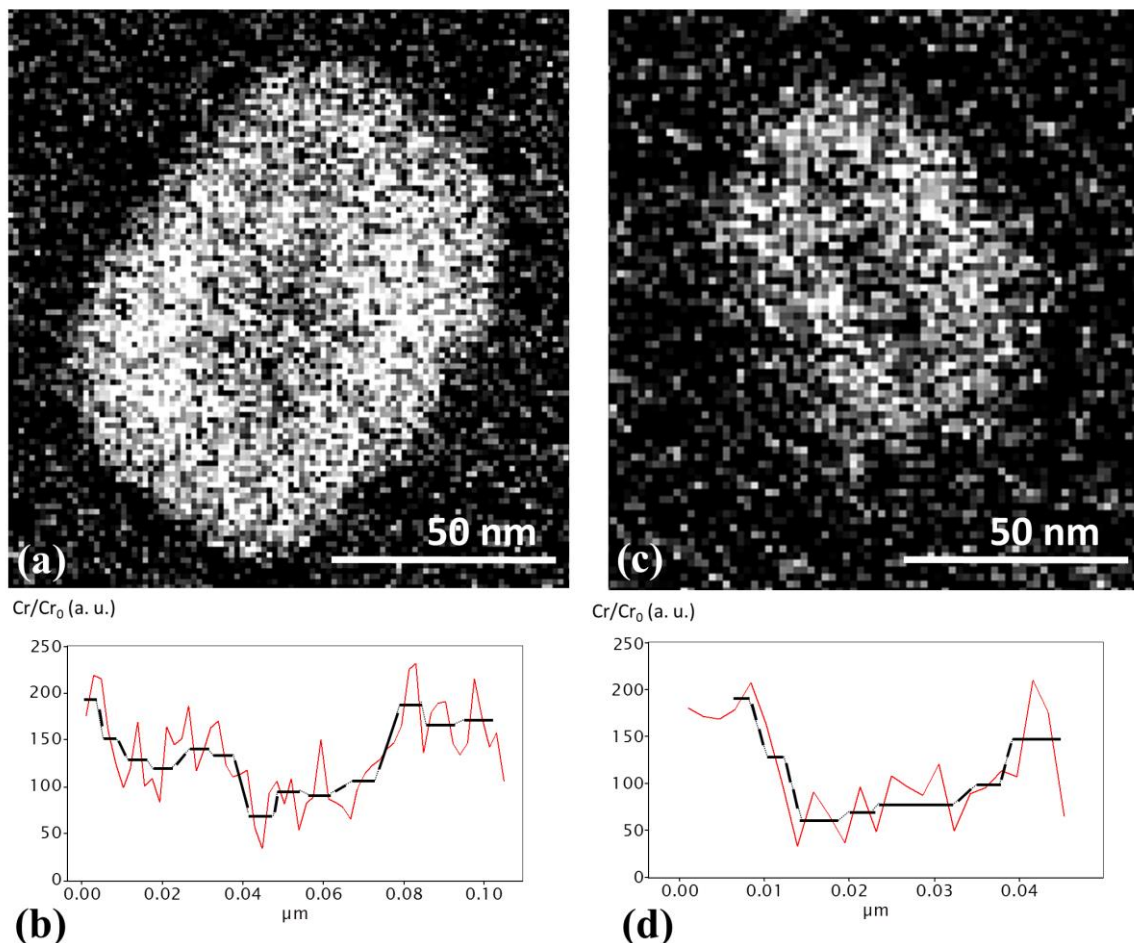


FIGURE 3.38 – Hétérogénéité de distribution du Cr. (a,c) Cartographies EFTEM du Cr. (b,d) Courbes de distribution associées aux dispersoïdes du dessus.

3.1.4.2. Discussion des mécanismes à l'origine de l'organisation cœur/coquille

La structure cœur/coquille des intermétalliques a été largement étudiée notamment dans le cas de nanoparticules bimétalliques comme (Ag,Cu), (Ag,Pd) [6] et (Au-Ag) [7], ou de systèmes à trois éléments comme Cu-Ag-Au ou Pb-Bi-Ni [8]. La mise en cœur/coquille de précipités a également été étudiée par différents auteurs [9–13]. L'organisation en cœur/coquille à l'équilibre de nano-particules intermétalliques peut s'expliquer par la ségrégation d'éléments à la surface suivant trois forces motrices : la minimisation de l'énergie élastique contrôlée par la taille des atomes, la capacité de ses éléments à se démixer et la différence des énergies de ségrégation de surface des éléments [6].

La première force citée est négligeable, du fait d'une taille quasi similaire entre les atomes de Fe, Cr et Mn [14]. La deuxième force citée, soit la capacité des éléments à démixer, a été évaluée en s'appuyant sur les diagrammes de phases binaires des éléments. Le système Fe-Cr est bien connu pour sa lacune de miscibilité sur une large gamme de températures et de concentrations [15]. Le système Fe-Mn présente quant à lui une plage de miscibilité sur une large gamme de températures et de concentrations [16]. Dans le système Cr-Mn, le Mn perd sa solubilité dans le Cr au-delà de 500°C [17]. On peut donc s'attendre à ce que le Cr démixe du Fe et du Mn tandis que le Mn et le Fe restent mélangés. Ces indications, basées sur les systèmes binaires, permettent qualitativement de mieux comprendre le comportement du Cr, Mn et Fe. De plus, le fait que les éléments puissent démixer ne suffit pas à expliquer la mise en cœur/coquille. Il faut, en effet, tenir compte des énergies de ségrégation de surface. Par souci de simplification, nous considérons que pour les intermétalliques, l'énergie d'une interface incohérente est égale à l'énergie de surface. L'énergie de ségrégation de surface peut se définir par l'énergie que coûte le transfert d'un élément de l'intérieur d'un système hôte vers la surface de ce même système [18]. Ruban et al. [18] ont proposé une base de données comprenant les énergies de ségrégation de surface de toutes les combinaisons possibles de deux métaux de transition⁵. Ils montrent que l'énergie de ségrégation de surface du Cr dans un système hôte constitué de Mn (bcc) vaut entre -0,3 et -0,05 eV (Figure 3.39.a). Cette valeur négative suggère une ségrégation du Cr à la surface d'une nano-particule composée de Mn. Si l'on considère à présent l'atome de soluté Cr dans un système hôte constitué de Fe, Ruban et al. [18] estiment son énergie de ségrégation de surface à 0,16 eV. Cette valeur positive est cependant contredite par Nonas et al. [19] qui l'estiment à -0,1 eV (Figure 3.39.b). Malgré l'ambiguïté existante pour le système Fe-Cr, les valeurs négatives d'énergie de ségrégation de surface du Cr dans un système composé de Mn et Fe suggèrent une possible ségrégation du Cr à la surface du système engendrant ainsi l'organisation cœur/coquille. Il est, cependant, important de noter que la structure cœur/coquille n'est pas observée pour tous les dispersoïdes. Il semblerait en effet que cette organisation soit dépendante de la taille du dispersoïde et de sa composition chimique [20]. Par exemple, le dispersoïde présenté sur la Figure

⁵ Leur méthode s'appuie sur la fonction de Green utilisant l'approximation des sphères atomiques.

3.36, plus gros et de composition chimique différente des dispersoïdes de la Figure 3.38⁶, ne présente pas cette structure mais seulement la ségrégation de Cr à l'interface dispersoïde/matrice.

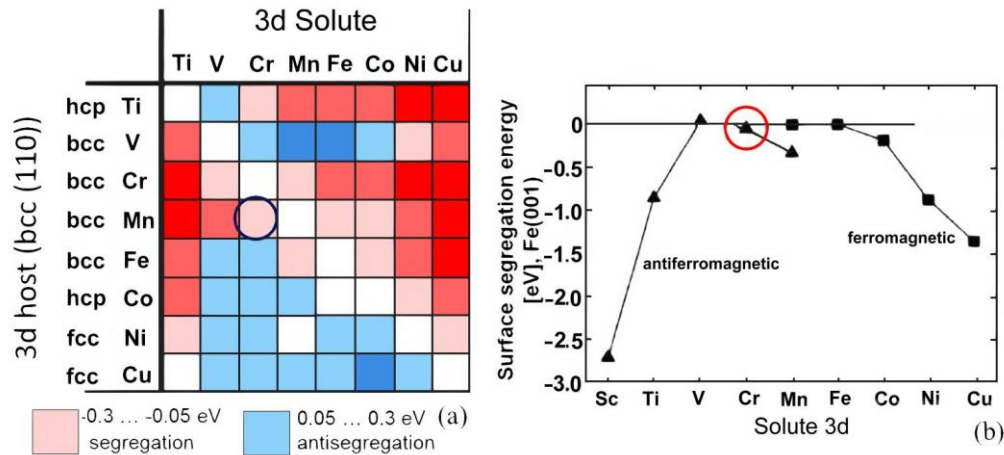


FIGURE 3.39 – Energie de ségrégation de surface pour plusieurs systèmes à deux éléments métalliques. (a) D'après [18]. (b) D'après [19].

Dans le paragraphe précédent, l'explication de la structure cœur/coquille s'appuie sur des phénomènes thermodynamiques. Cependant, une origine cinétique à cette structure n'est pas exclue. Dans leur article, Muggerud et al. [5] expliquent la précipitation des dispersoïdes α -Al(Mn,Fe)Si dans les alliages de la série 3xxx par la formation en premier lieu d'un dispersoïde AlMnSi. Au fur et à mesure que le traitement d'homogénéisation se poursuit, le Fe diffuse dans le dispersoïde. Ils observent par analyse EDS un gradient de concentration du Fe dans le dispersoïde, le cœur étant appauvri en Fe. Clouet et al. [9,21] ont également évoqué cette hypothèse dans la formation de précipités de type AlZrSc. Le cœur de ces précipités est riche en Zr, les premières couches périphériques, apparues au tout début de la croissance, sont plus riches en Sc et les couches périphériques les plus extrêmes sont riches en Zr. Ce phénomène d'enrichissement des premières couches périphériques en Sc est dû à la différence de vitesse de diffusion des éléments. Le Sc diffuse plus rapidement que le Zr ($D_{Sc} \gg D_{Zr}$) ce qui engendre la précipitation dans les tous premiers instants du Sc dans les couches périphériques puis, lorsque la solution solide s'appauvrit en cet élément, le précipité croît grâce à l'absorption de Zr.

Dans le cas des dispersoïdes étudiés, les coefficients de diffusion des solutés Cr, Mn et Fe dans Al (CFC) ont été estimés à la température de 530°C (température du traitement d'homogénéisation pendant lequel les dispersoïdes se forment) suivant l'équation d'Arrhenius :

$$D_{soluté} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad 3.21$$

⁶ Ces dispersoïdes contiennent plus de Cr que de Fe.

Les valeurs du facteur pré-exponentiel D_0 et d'énergie d'activation Q répertoriées dans le Tableau 3.13 sont extraites de l'article de Du et al. [22]. Les coefficients de diffusion calculés sont également reportés dans le Tableau 3.13.

TABLEAU 3.13 – Récapitulatif des différentes données nécessaires au calcul des coefficients de diffusion des solutés dans l'Al (FCC) à 530°C ⁷.

	Cr	Mn	Fe
D_0 (m ² /s)	$6,75.10^{-1}$	$1,35.10^{-2}$	$3,62.10^{-1}$
Q (kJ/mol)	261,9	211,5	214
D (m²/s)	$6,2.10^{-18}$	$2,35.10^{-16}$	$4,34.10^{-15}$

Au vu de ces estimations, on remarque que le coefficient de diffusion du Cr dans l'Al à 530°C est très inférieur à celui du Mn et du Fe. On peut donc penser que le Fe et le Mn, diffusant plus rapidement, créent dans un premier temps le cœur du dispersoïde et lorsque la solution solide en est appauvrie, le dispersoïde croît par absorption de Cr.

En résumé, les dispersoïdes observés dans la matrice d'aluminium sont présents sous différentes formes, tailles, structures cristallographiques et compositions chimiques. L'indexation de clichés de diffraction et les observations en METHR pour des précipités de forme sphérique et rectangulaire montrent qu'ils peuvent être de structure cubique simple ou cubique centrée. L'interface matrice/dispersoïde a été identifiée comme étant incohérente. Comme énoncé dans la littérature, il semble que la structure cristallographique ait un lien avec le ratio Fe/Cr. De plus pour quelques dispersoïdes, les cartographies EFTEM montrent une hétérogénéité de répartition des éléments. Une mise en cœur/coquille est, dans certains cas, observée avec le Cr en coquille et (Fe,Mn) en cœur. Cette structure peut s'expliquer par l'action de forces thermodynamiques, démixtion et énergies de ségrégation négatives à l'interface dispersoïde/matrice. L'aspect cinétique basé sur les différences de vitesse de diffusion des éléments pourrait également être une explication à cette structure particulière.

⁷ D_0 et Q ont été déterminés par Du et al. [22] en se basant sur la méthode des moindres carrés appliquée aux données expérimentales.

3.2. Stabilité des dispersoïdes sous irradiation

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que les dispersoïdes pouvaient présenter une structure cœur/coquille. L'originalité de cette organisation pose la question de leur stabilité sous irradiation.

3.2.1. Stabilité des dispersoïdes après irradiation aux ions (165 dpa)

Dispersion et taille

Dans un premier temps, les dispersoïdes ont fait l'objet d'une irradiation aux ions W^{3+} sur la plateforme JANNuS à Saclay. Les conditions d'irradiation sont présentées dans le chapitre 2 section 2.2.2. La dose reçue par la lame est de 165 dpa. L'observation des dispersoïdes au MET montre qu'ils sont toujours présents après irradiation aux ions et suivant les mêmes morphologies observées avant irradiation : plaquette (Figure 3.40.b), sphérique (Figure 3.40.c) ou de section parallélépipédique (Figure 3.40.d). L'histogramme de distribution de taille est présenté sur la Figure 3.41. Leur diamètre s'étend de 50 à 200 nm avec un diamètre équivalent moyen de 98 ± 2 nm alors qu'il était de 106 nm avant irradiation. La densité est de $(9,4 \pm 3,6) \cdot 10^{18} / m^3$ ce qui reste proche de la valeur mesurée avant irradiation. Aucune dissolution massive des dispersoïdes n'est donc constatée, cependant la légère diminution de leur taille laisse présager une dissolution partielle de ces précipités.

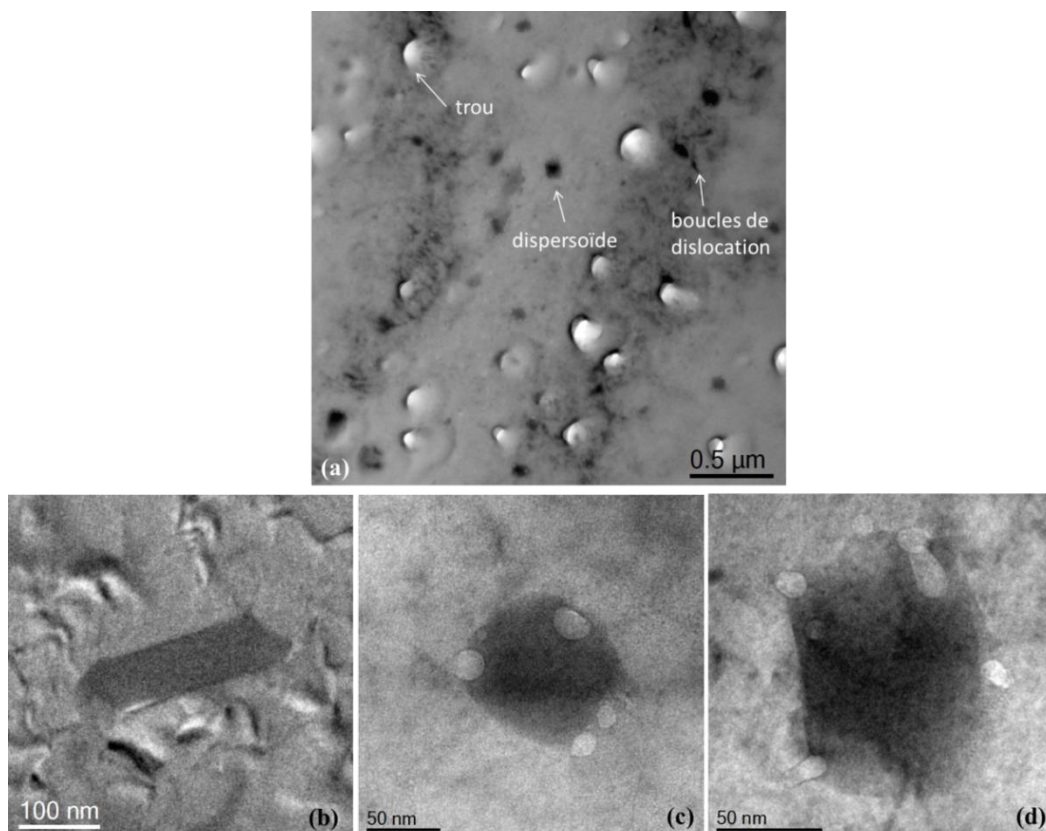


FIGURE 3.40 – Dispersion et morphologie des dispersoïdes irradiés aux ions. (a) Image en champ clair d'une zone irradiée. (b) Dispersoïde sous forme de plaquette. (c) Dispersoïde sous forme sphérique. (d) Dispersoïde de section rectangulaire.

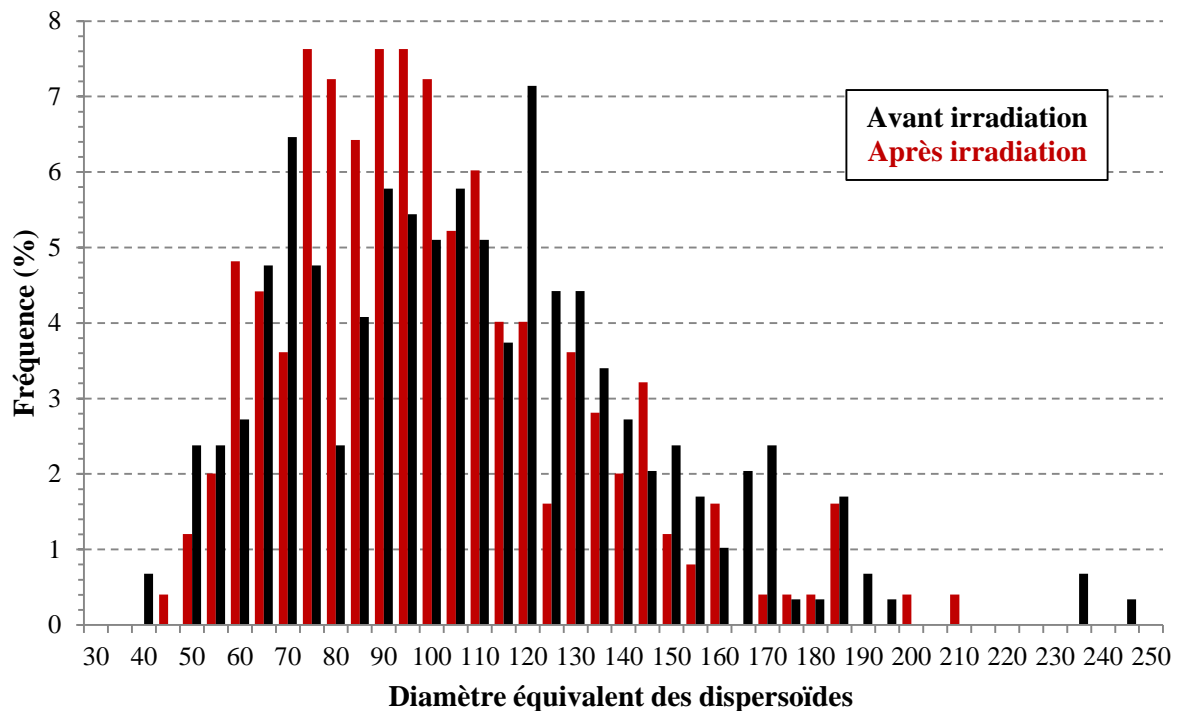


FIGURE 3.41 – Distribution des diamètres équivalents des dispersoïdes après irradiation aux ions (165 dpa) (mesure sur 249 précipités).

Cavités à l'interface dispersoïde/matrice

Sur la Figure 3.40.a, Figure 3.40.c et Figure 3.40.d, d'autres contrastes liés aux défauts d'irradiation sont observés. Les contrastes blancs de la Figure 3.40.a sont des trous certainement créés par « abrasion » de surface durant l'irradiation. On observe également deux bandes verticales contrastées en noir qui correspondent à des boucles de dislocation (étude en annexe A). Sur les images de la Figure 3.40.c et Figure 3.40.d, on remarque la présence potentielle de cavités à l'interface dispersoïde/matrice. On observe également ces mêmes objets à l'interface entre la matrice et le dispersoïde présentée sur la Figure 3.42.b, Figure 3.42.c et Figure 3.42.d. Une méthode dite du contraste de Fresnel, qui se base sur les changements de contraste en conditions sous et sur-focalisées, permet de confirmer qu'il s'agit ou non de cavités. Sur la Figure 3.42.c, les conditions d'observation en sous focalisation montrent des ronds blancs cerclés de noir. Le contraste s'inverse lorsque l'on passe en condition sur-focalisée (Figure 3.42.d). Cette inversion du contraste ainsi que leur position à l'interface indiquent que ce sont des cavités. Celles-ci mesurent entre 8 et 30 nm de diamètre.

L'interface incohérente du dispersoïde avec la matrice comme celle présentée sur la Figure 3.42.a. est un site potentiel de nucléation de cavités. L'interface incohérente est un puits de défauts à la fois de lacunes et d'interstitiels sans être une zone de recombinaison mutuelle. Elle permet donc l'accumulation de lacunes puis les transporte et les achemine vers les cavités [23,24]. Elle réduit la sursaturation en défauts dans la matrice ce qui induit une taille de cavités plus faible dans le grain qu'à

l'interface. En effet, des petites cavités, désignées par les flèches blanches sur la Figure 3.42.c sont aussi observées dans le grain. Ces dernières ont un rayon moyen de $0,9 \pm 0,1$ nm.

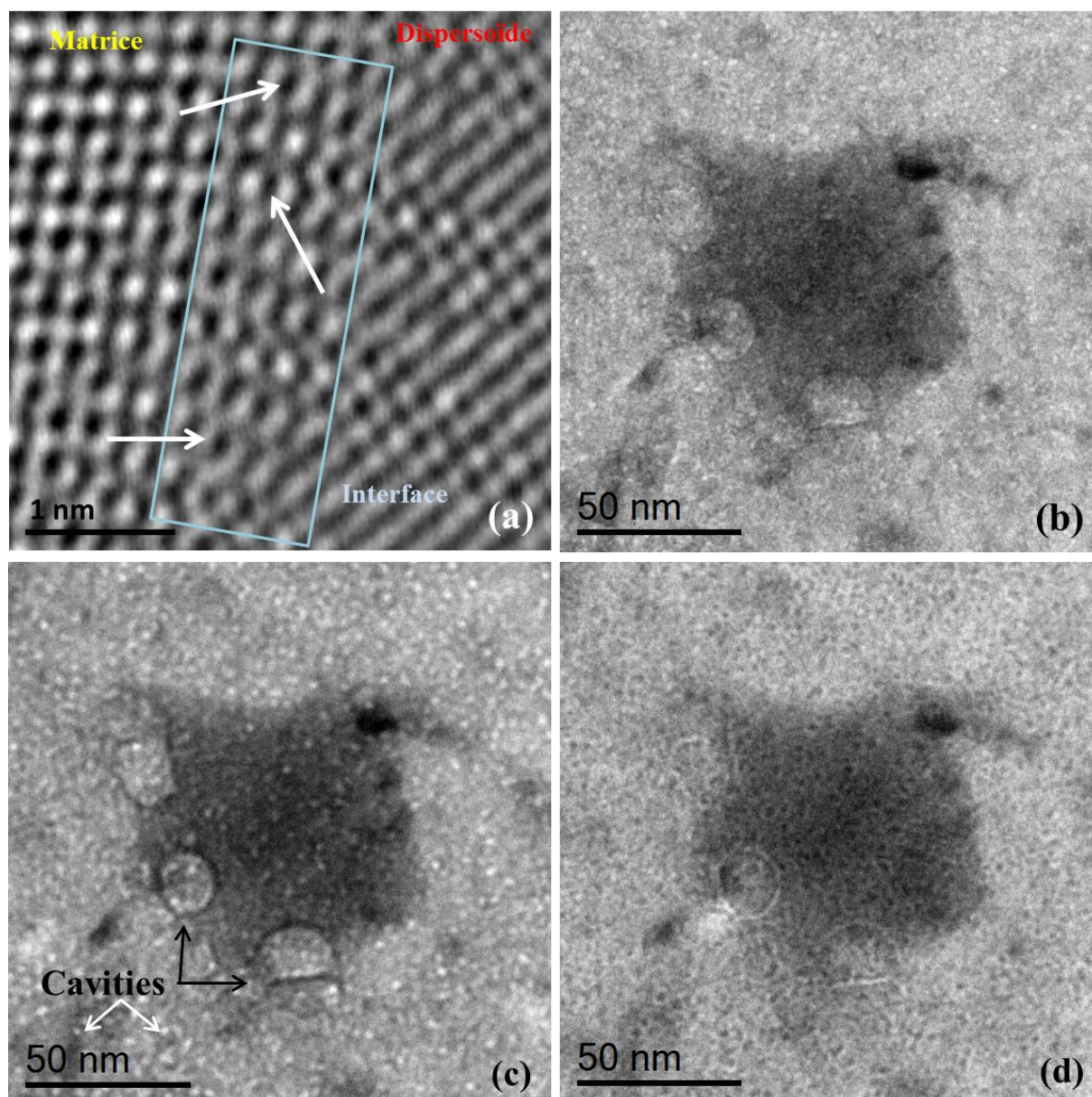


FIGURE 3.42 – Mise en évidence de la présence de cavités à l'interface dispersoïde/matrice après irradiation aux ions par la méthode du contraste de Fresnel. (a) Image de l'interface en HR, les flèches désignant des sites potentiels de nucléation de cavités. (b) Image en champ clair à focus 0. (c) Image sous-focalisée ($F - 1785$ nm). (d) Image sur-focalisée ($F + 1785$ nm).

Structure cœur/coquille

La chimie des dispersoïdes après irradiation a tout d'abord été analysée en EDS. Un spectre EDS correspondant à un dispersoïde pris au hasard est présenté sur la Figure 3.43.a. Ce dernier contient toujours les éléments Cr, Mn et Fe. Les pics liés à l'Al et au Si sont également présents. Le dispersoïde ne connaît donc pas de perte massive d'un de ses éléments par rapport aux autres durant l'irradiation. Cependant, l'analyse par pointé EDS de la matrice (Figure 3.43.b) révèle qu'elle contient du Cr et du Fe, ce qui n'était pas le cas avant irradiation. Ces pointés EDS ont été effectués à plus de

100 nm des dispersoïdes. Ceci laisse supposer que l'irradiation aux ions redistribue des atomes de Cr et Fe du dispersoïde vers la matrice.

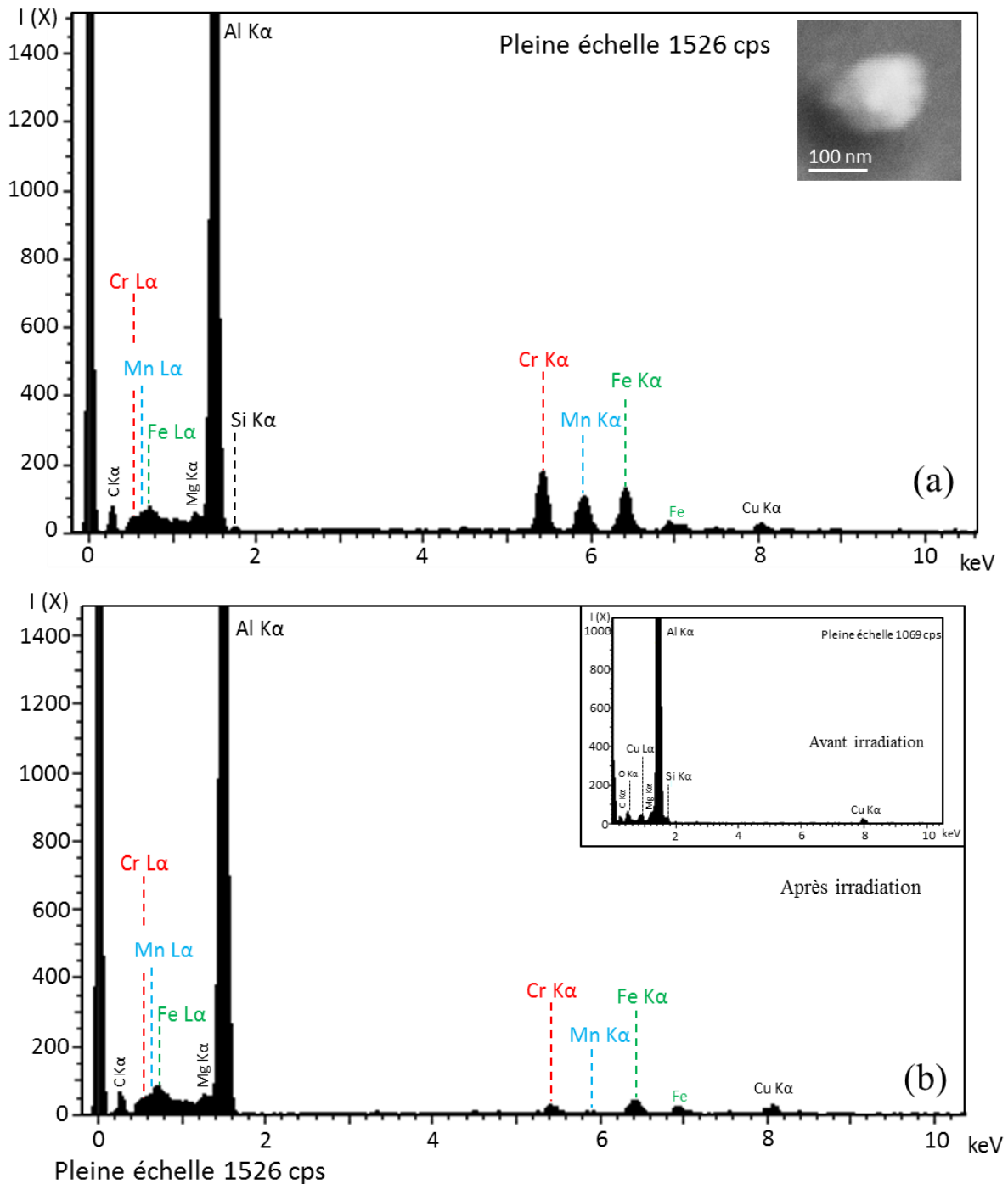


FIGURE 3.43 - Spectres EDS après irradiation aux ions. (a) Pointé sur le dispersoïde. (b) Pointé sur la matrice.

La répartition des éléments au sein du dispersoïde a été investiguée grâce aux analyses EFTEM. Les cartographies de la Figure 3.44 ont été acquises en sélectionnant les faibles pertes d'énergie des électrons (Cr (42eV), Mn (49eV), Fe (54eV)). Celles-ci montrent une hétérogénéité de répartition des éléments. Le cœur est plus riche en Fe et Mn tandis que le Cr est préférentiellement

localisé vers l'interface avec la matrice. La structure cœur/coquille est toujours observable après irradiation aux ions.

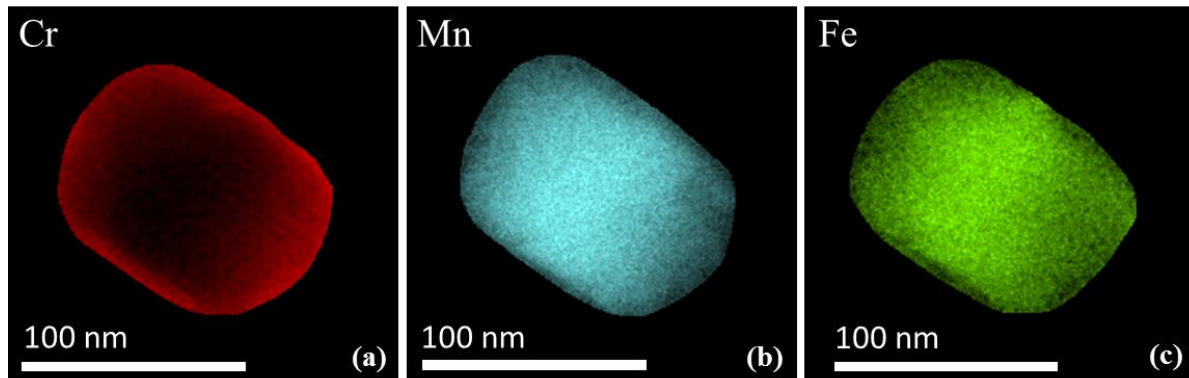


FIGURE 3.44 – Cartographies en spectroscopie par faible perte d'énergie des électrons (jump ratio) d'un dispersoïde. (a) Cr. (b) Mn. (c) Fe.

3.2.2. Stabilité de la structure cœur/coquille sous irradiation aux électrons (150 dpa)

3.2.2.1. Résultats expérimentaux

Afin de bien comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'irradiation d'un dispersoïde qui présente la structure cœur/coquille, une étude avant/après irradiation aux électrons conduite sur le même dispersoïde a été menée. Les dispersoïdes présentés sur la Figure 3.38 ont fait l'objet d'une irradiation *in-situ* aux électrons d'énergie 1 MeV à température ambiante, réalisée au MET THT du SRMA/CEA Saclay. Les conditions d'irradiation sont rappelées dans le chapitre 2, section 2.2.1. La dose d'irradiation reçue par la lame d'aluminium est de 150 dpa. Ces dispersoïdes ont été analysés en EFTEM dans les mêmes conditions (même méthode à trois fenêtres et mêmes intervalles en énergie) avant et après irradiation de manière à pouvoir comparer la distribution des éléments sans ambiguïté. La Figure 3.45 présente la superposition des cartographies EFTEM Cr/Fe et Cr/Mn avant (respectivement a. et b.) et après irradiation (respectivement c. et d.) du premier dispersoïde observé. Celui-ci présente une organisation en cœur/coquille plus marquée après irradiation aux électrons comparée aux ions. Les éléments Cr et (Fe,Mn) apparaissent comme totalement démixés. Notons que la concentration moyenne en Fe, Mn et Cr dans le dispersoïde est la même avant et après irradiation et que sa taille est inchangée.

Les superpositions des cartographies EFTEM relatives au deuxième dispersoïde sont présentées sur la Figure 3.46 avant (b) et après (c) irradiation. Ce dispersoïde présente également la structure cœur/coquille avant et après irradiation. Afin d'étudier un possible changement de structure cristallographique induit par irradiation, la microscopie en haute résolution a été appliquée avant et après irradiation au centre de ce même dispersoïde. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.46.d et

la Figure 3.46.e. Sur la transformée de Fourier associée à l'image METHR du dispersoïde non irradié, les distances inter-réticulaires correspondent aux plans atomiques (110) avec $d_{110} = 0,87 \pm 0,02$ nm et l'angle entre les plans vaut 60° . Le dispersoïde est donc de structure cubique (centrée ou simple) orientée suivant l'axe de zone [111]. Le paramètre de maille mesuré vaut $1,22 \pm 0,03$ nm. Après irradiation, le dispersoïde a été observé dans les mêmes conditions en HR. Les mesures effectuées sur la transformée de Fourier sont toujours en accord avec la structure cubique orientée suivant l'axe de zone [111]. Le paramètre de maille vaut $1,18 \pm 0,05$ nm. L'irradiation n'a donc apporté aucune modification de structure cristallographique au sein de ce dispersoïde si ce n'est une légère baisse de la valeur du paramètre de maille (mais la différence entre avant et après irradiation est comprise dans l'erreur estimée).

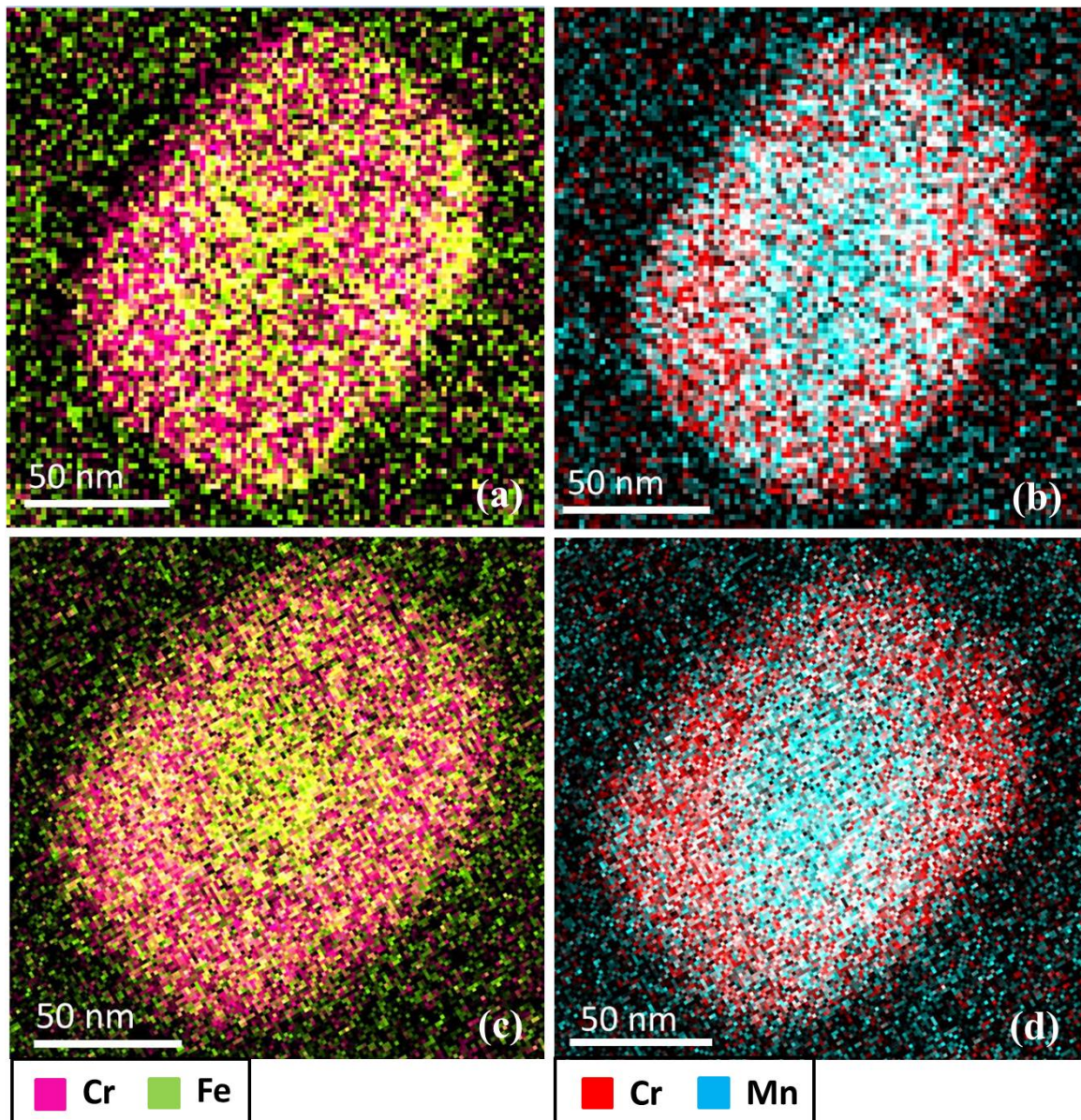


FIGURE 3.45 – Organisation cœur/coquille d'un dispersoïde avant et après irradiation. (a) Superposition des cartographies EFTEM Cr/Fe avant irradiation. (b) Superposition des cartographies EFTEM Cr/Mn avant irradiation. (c) Même cartographie que (a) après irradiation. (d) Même cartographie que (b) après irradiation.

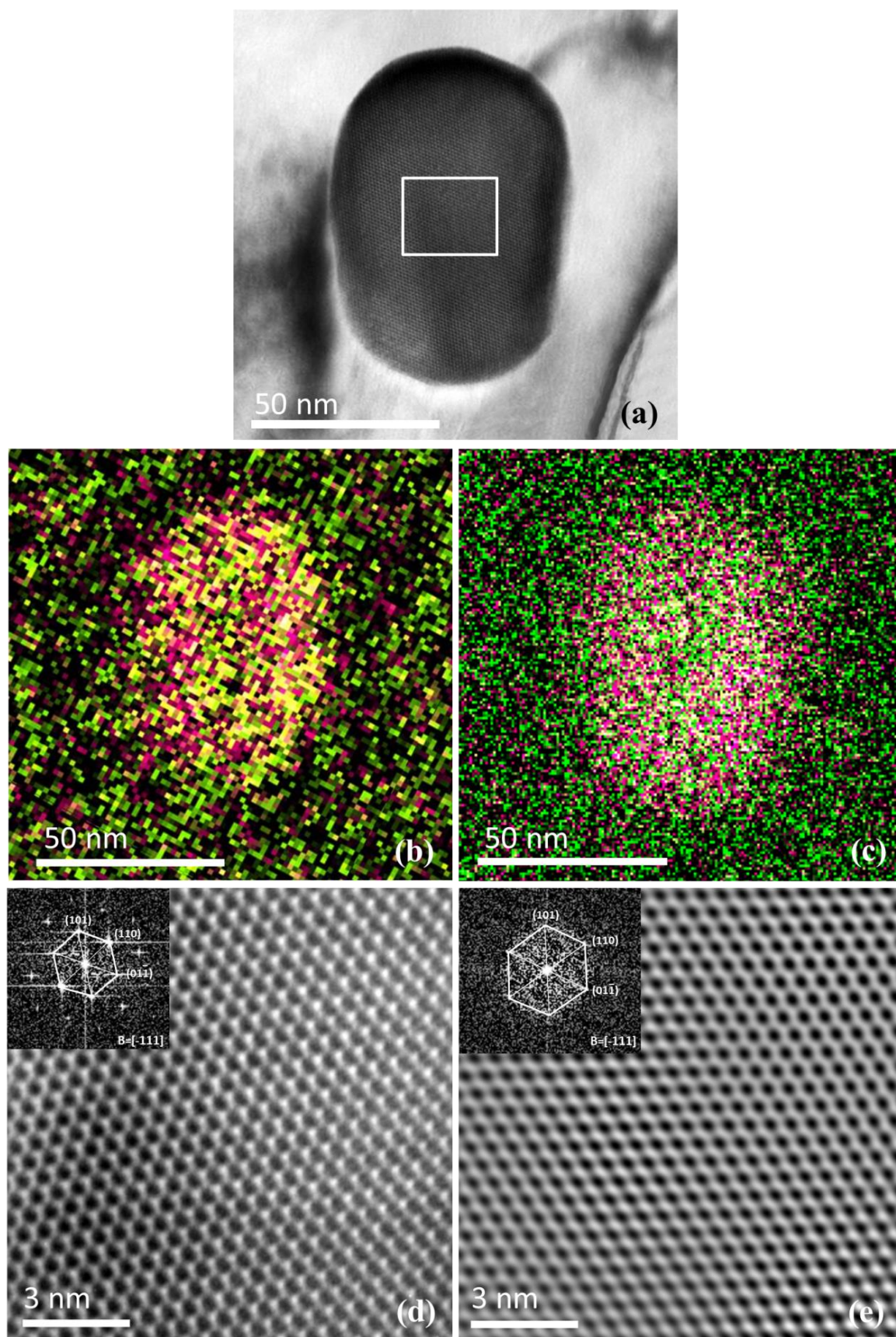


FIGURE 3.46 – Evolution de la chimie et de la structure d'un dispersoïde sous irradiation. (a) Image du dispersoïde étudié en champ clair. (b) Superposition des cartographies EFTEM Cr/Fe avant irradiation et (c) après irradiation. (d) Image en Haute Résolution du dispersoïde étudié avant irradiation et (e) après irradiation.

3.2.2.2. Discussion des mécanismes mis en jeu dans l'accélération de la mise en cœur/coquille par l'irradiation

L'irradiation aux électrons d'énergie 1 MeV a nettement accentué la structure cœur/coquille puisque le Cr et (Fe,Mn) apparaissent maintenant comme totalement démixés. L'irradiation aux électrons d'un matériau crée des lacunes et des interstitiels et peut être à l'origine de cascades de déplacements d'atomes dans le cas de l'Al (calcul chapitre 2 section 2.2.1). Dans le cas du dispersoïde, l'énergie transférée par un électron de 1 MeV à un atome de Cr, de Fe et de Mn, calculée suivant l'équation 2.17, est présentée dans le Tableau 3.14. On ne connaît pas l'énergie seuil de déplacement des atomes Cr, Mn et Fe dans le dispersoïde. Néanmoins si on compare l'énergie transférée à l'énergie seuil de déplacement E_d des atomes Cr, Fe et Mn pris indépendamment les uns des autres, on remarque qu'elle est suffisante à l'éjection des atomes de leur site. On calcule également le nombre d'atomes déplacés dans une cascade ν_{NRT} (Tableau 3.14). Ce nombre est à chaque fois inférieur à 1. Aucune cascade de déplacements d'atomes n'est donc attendue dans le dispersoïde.

TABLEAU 3.14 – Récapitulatif des données nécessaires au calcul de T et ν_{NRT} .

	Cr	Mn	Fe
masse atome (kg)	$8,63.10^{-26}$	$9,27.10^{-26}$	$9,12.10^{-26}$
T (eV)	83,5	79	77,7
E_d (eV) [24]	40	40	40
ν_{NRT}	0,84	0,79	0,78

Les lacunes et les interstitiels créés en grande quantité par l'irradiation aux électrons peuvent être à l'origine de l'accélération de la diffusion par l'irradiation. Nous considérons qu'au vu de la petite taille du dispersoïde, les interstitiels diffusent rapidement à sa surface aux dépens de leur recombinaison avec les lacunes. Il est possible de connaître approximativement le temps maximal que peut prendre le régime de recombinaison mutuelle en estimant le temps τ que prennent les lacunes pour diffuser vers un puits. Ce temps τ se calcule suivant l'expression [24] :

$$\tau = \frac{1}{k^2 D_v} \quad 3.22$$

avec k^2 la force de puits et D_v le coefficient de diffusion des lacunes. Ce coefficient de diffusion se calcule suivant l'expression [24] :

$$D_v = \alpha a^2 \nu \exp\left(-\frac{E_v^m}{k_B T}\right) \quad 3.23$$

avec α un facteur géométrique égal à 1, ν la fréquence de Debye soit 10^{13} s^{-1} , k_B la constante de Boltzmann, E_v^m l'énergie de migration des lacunes dans le système et a la plus petite distance interatomique. L'énergie de migration des lacunes dans le système dispersoïde Al(Cr,Fe,Mn)Si nous manque. Le dispersoïde contenant une quantité non négligeable d'Al, en première approximation, on choisit l'énergie de migration des lacunes dans l'Al, soit E_v^m égal à 0,52 eV (d'après [25]) et la plus petite distance mesurée dans le dispersoïde soit 0,2 nm. Le coefficient de diffusion des lacunes dans l'Al à température ambiante vaut alors $6,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En faisant l'approximation que la force de puits d'une interface incohérente est équivalente à celle d'un joint grains, et en considérant que le dispersoïde est un petit grain, l'expression de la force de puits s'écrit [24] :

$$k^2 = \frac{24}{d^2} \quad 3.24$$

avec d le diamètre du dispersoïde. Pour un dispersoïde de diamètre de 106 nm (diamètre équivalent moyen mesuré précédemment), la force de puits k^2 vaut $2,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. On en déduit alors la valeur de τ qui est de 0,7 secondes. Les lacunes mettent donc approximativement 0,7 secondes maximum pour atteindre l'interface du dispersoïde. Comparé à la durée d'irradiation (16 800 s), ce temps est très court ce qui nous indique que les lacunes qui ne se sont pas recombinaées avec les interstitiels ont très largement le temps de diffuser à l'interface.

Les lacunes en grande quantité vont participer au phénomène d'accélération de la diffusion par l'irradiation. Le modèle de la température effective énoncé par Martin [26] (chapitre 1, section 1.3.1.2), qui tient compte de la compétition entre l'éjection balistique et la diffusion accélérée par irradiation, peut être appliqué au cas du dispersoïde. En effet, sous irradiation à une certaine température, le système (le dispersoïde) atteint un état stationnaire équivalent à l'état d'équilibre qu'il aurait atteint à température plus élevée. Notons tout de même que la température de la zone irradiée augmente sous le faisceau d'électrons. Fisher [27] estime cet échauffement à 20°C pour une irradiation aux électrons 1 MeV de nickel et de fer à une dose d'environ $10^{20} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Yang et al. [28] mentionnent une valeur comprise entre 5 et 10°C pour l'irradiation d'aluminium à une dose de $4 \cdot 10^{18} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La dose reçue par la lame irradiée dans notre étude est de $\sim 7 \cdot 10^{19} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. On en déduit que l'échauffement sous faisceau compris entre 10 et 20°C est faible et ne joue très certainement pas de rôle significatif dans l'accélération de la mise en cœur/coquille.

Puisque sous irradiation la diffusion balistique est en compétition avec la diffusion thermique, il est judicieux d'évaluer le transport atomique des deux mécanismes afin de déceler lequel est

prédominant. Le coefficient de diffusion dû à l'éjection balistique \tilde{D}_b est l'objet de l'équation 1.16.⁸ Comme énoncé précédemment, l'électron est supposé éjecter les atomes de Cr, Mn et Fe dans les sites des plus proches voisins. La distance de relocalisation est considérée comme étant proche d'une distance interatomique, soit environ 0,2 nm. Pour une section efficace de relocalisation de 60 barns [28] et un flux de $7,41.10^{19} \text{ e}^-. \text{cm}^{-2}. \text{s}^{-1}$, le coefficient de diffusion balistique \tilde{D}_b est estimé à environ $10^{-19} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$. L'estimation du coefficient D^{irr} grâce à l'équation :

$$D^{irr} = P \tau \exp\left(\frac{E_v^f}{k_B T}\right) D^{th} \quad 3.25$$

avec P le taux de dommage, n'a pu être faite puisque les énergies de migration et de formation des lacunes dans le système Cr, Mn et Fe nous manquent. Pour éviter d'obtenir une valeur de D^{irr} totalement aberrante, on l'estime suivant l'équation de Fortuna et al. [29], dans le cas du régime stationnaire où $D_v C_v = D_i C_i \approx D^{irr} \approx \zeta v_f \phi h \Omega$ (équation 1.7). Pour une efficacité de cascade ζ de l'ordre de l'unité, un nombre de déplacements atomiques par électrons v_f de 1, un volume atomique Ω de 9.10^{-24} cm^3 et en considérant que toutes lacunes formées diffusent, on peut encadrer la valeur de D^{irr} en fonction de la distance minimale et maximale parcourue par la lacune dans le système, h . Cette dernière est comprise entre 1 nm (paramètre de maille) et 100 nm (diamètre moyen des dispersoïdes). On estime le coefficient D^{irr} compris entre $7.10^{-11} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$ et $7.10^{-9} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$. Ces valeurs restent au-dessus du coefficient \tilde{D}_b .

On peut donc considérer que les effets balistiques sont ici négligeables comparés à la diffusion accélérée par irradiation. Ceci est cohérent avec le modèle de la température effective : l'accélération de la diffusion par l'irradiation permet au dispersoïde d'atteindre une structure cœur/coquille plus complète. Celle-ci est équivalente à la structure cœur/coquille d'équilibre qu'il aurait atteint par simple traitement thermique à plus haute température. De plus, il est possible que cette température effective soit plus élevée que la température de fusion de la matrice d'aluminium. Dans ce cas, la structure cœur/coquille d'équilibre n'est pas atteignable par traitement thermique.

⁸ $\tilde{D}_b = \frac{R^2 \Gamma_b}{6}$

3.2.2.3. Différence ions/électrons

Pour expliquer l'accélération de la mise en cœur/coquille des éléments après irradiation aux électrons, une comparaison des coefficients de diffusion balistique et de diffusion thermique a été effectuée.

Le coefficient de diffusion balistique est régi par l'équation 1.16. Dans le cas de l'irradiation aux ions, la valeur de $\sigma\phi$ correspond au taux de dommage en dpa/s. Cette valeur est de $1,77.10^{-3}$ dpa/s. La distance de relocalisation des atomes R peut être déterminée grâce aux codes SRIM. On peut estimer une distance de relocalisation des atomes de Fe, Cr et Mn dans le système dispersoïde ou encore la distance de relocalisation du Cr dans la matrice d'Al. Dans le premier cas, on considère un dispersoïde de petite taille dont le cœur riche en Fe et Mn mesure 10 nm de diamètre. Le diamètre de la coquille est fixé à 5 nm de part et d'autre du cœur. Les énergies seuil de déplacement choisies sont celles du Tableau 3.14. Par souci de simplification, la coquille est considérée comme pure en Cr et le ratio Fe/Mn dans le cœur est de 1. Le profil de redistribution du Fe et Mn (nombre de « recoil atoms » par ions par nm) dans le Cr après irradiation aux ions W^{3+} (2MeV) est présenté sur la Figure 3.47. On estime que le Fe et le Mn s'implantent sur une épaisseur d'environ 1,2 nm en amont et 1,8 nm en aval de l'interface cœur/coquille. Le Cr s'implante sur une distance de 1,8 nm en amont et 1,4 nm en aval. Une même simulation SRIM a été effectuée pour estimer la distance de relocalisation des atomes de Cr dans la matrice d'Al. Cette distance est de 1,6 nm (Figure 3.48). Ces distances de relocalisation sont du même ordre de grandeur. En prenant 1,6 nm pour R , on estime le coefficient de diffusion balistique \tilde{D}_b à $7,55.10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

De même que précédemment, le coefficient de diffusion D^{lrr} a été estimé en fonction de la distance h parcourue par les lacunes. Pour une efficacité de cascade ζ de l'ordre de l'unité, un nombre de déplacements atomiques par ions ν_f de 60, un volume atomique Ω de 9.10^{-24} cm^3 , un flux de $3,11.10^{11} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et une longueur h comprise entre 1 nm et 100 nm, on estime D^{lrr} compris entre $2.10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $2.10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Ce coefficient reste supérieur à \tilde{D}_b . On en déduit que, dans le cas de l'irradiation aux ions, la diffusion reste prépondérante face à l'éjection balistique et ce malgré une distance de relocalisation des atomes 10 fois supérieure à celle aux électrons.

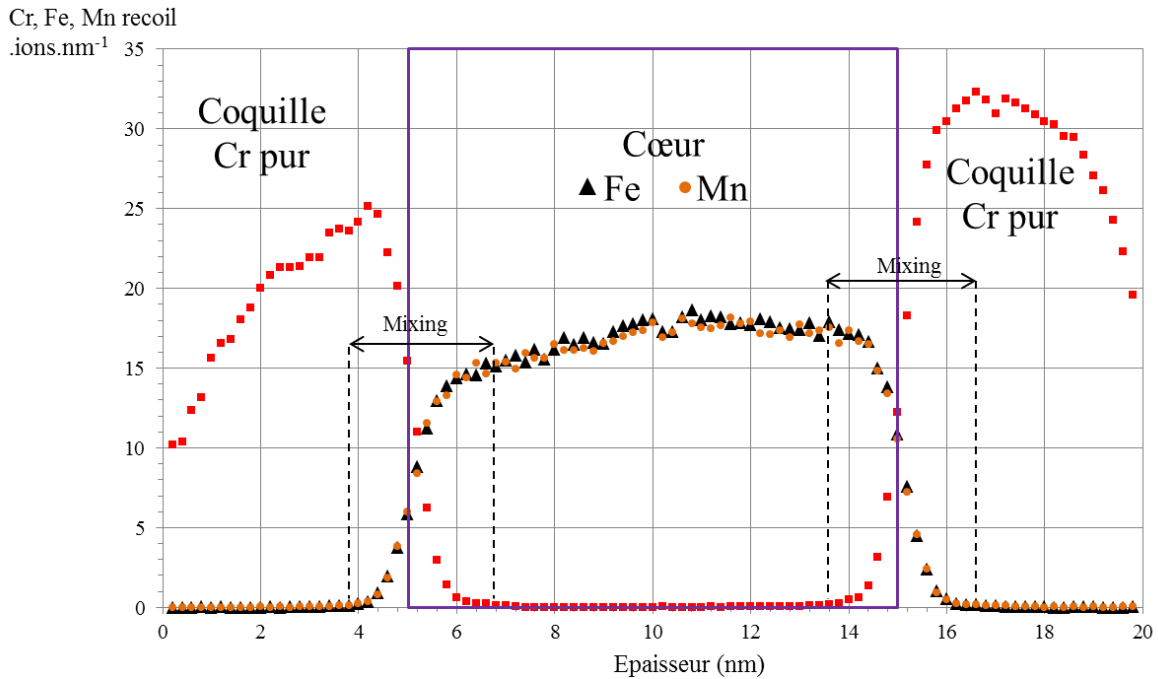


FIGURE 3.47 – Profil de redistribution du Fe et du Mn (cœur) dans le Cr (coquille) et vice versa autour de l'interface plane cœur/coquille d'un dispersoïde obtenu par simulation SRIM.

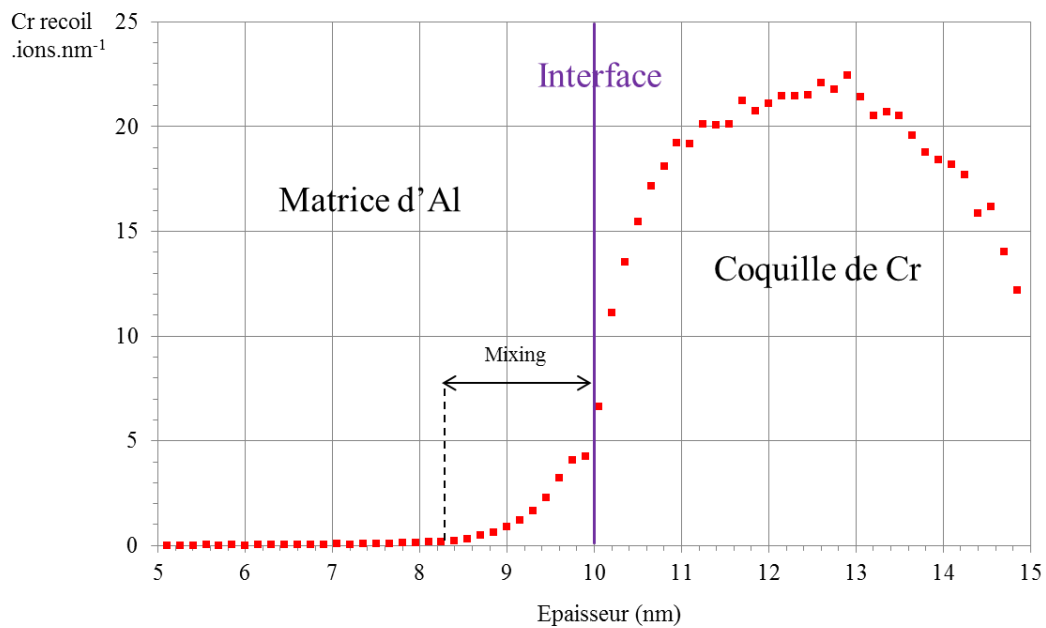


FIGURE 3.48 - Profil de redistribution du Cr dans la matrice d'Al obtenu par SRIM.

L'interface entre le cœur et la coquille après irradiation aux ions (Figure 3.44) semble plus diffuse qu'après irradiation aux électrons (Figure 3.45). Lors de l'irradiation aux ions, l'énergie transférée par l'ion est plus élevée que celle transférée par un électron. Les atomes choqués vont donc se déplacer à une plus grande distance de leur site cristallin que dans le cas d'un choc électron-atome. Dans le dispersoïde, les atomes situés proche de l'interface entre le cœur et la coquille sont déplacés par choc balistique loin de leur site. Même si l'accélération de la diffusion par l'irradiation tend à les ramener à une position « d'équilibre », à l'interface les atomes restent « mélangés » sur une certaine

distance. La simulation SRIM, décrite ci-dessus, montre que les atomes de Cr, Mn et Fe peuvent être mélangés sur une épaisseur d'environ 3 nm autour de l'interface cœur/coquille. Ceci peut expliquer pourquoi l'interface entre le cœur et la coquille après irradiation aux ions semble plus diffuse que celle après irradiation aux électrons.

La différence de distance de relocalisation des atomes entre l'ion et l'électron peut également expliquer la dissolution partielle des dispersoïdes irradiés aux ions, non observée aux électrons. A l'interface dispersoïde/matrice, les atomes de Cr sont relocalisés à une distance d'environ 1,6 nm. A cette distance non négligeable, il est possible qu'une partie des atomes soit ramenée dans le dispersoïde par la diffusion. Cependant, l'atome de Cr éjecté dans la matrice n'est plus dans le système dispersoïde mais dans un autre environnement. Il est donc envisageable qu'à plus de 1 nm, les atomes éjectés ne reviennent pas dans les dispersoïdes induisant ainsi la dissolution de ces derniers. On peut imaginer que, suite à l'éjection balistique, les atomes de Cr se repositionnent dans la matrice sous forme d'interstitiels et diffusent loin du dispersoïde vers la matrice. On peut également imaginer que des complexes lacunes-Cr se forment. Ces complexes pourront piéger le Cr dans la matrice ou bien entraîner ce dernier vers les puits (joints de grains, interfaces précipité/matrice...). Le comportement du Cr éjecté du dispersoïde dans la matrice reste, à ce stade, encore peu compris.

En résumé, l'irradiation aux ions des dispersoïdes induit une légère diminution de leur taille moyenne signe de leur dissolution partielle. Cependant, la structure cœur/coquille des dispersoïdes est toujours observée après irradiation aux ions ce qui suggère que la diffusion est toujours prépondérante face à l'éjection balistique. Une irradiation *in-situ* aux électrons met en évidence l'accélération de la mise en cœur/coquille des éléments. La structure obtenue peut être interprétée comme étant équivalente à celle d'équilibre.

3.3. Conclusions du chapitre 3

Dans l'alliage d'aluminium 6061 étudié, une population de précipités, appelés dispersoïdes, contient du Cr, du Fe, du Mn, de l'Al et du Si. Les études de structure par diffraction des électrons et METHR montrent que les précipités présentent des structures variables cubiques simples ou centrées. L'étude des interfaces met en évidence leur incohérence avec la matrice, même si des directions communes avec la matrice ont été observées. De plus, il a été montré que certains dispersoïdes ont une structure de type cœur/coquille avec un cœur riche en (Fe, Mn) et une coquille riche en Cr. Cette mise en cœur/coquille peut s'expliquer par l'action de forces thermodynamiques comme la démixtion ou la

ségrégation à l'interface. L'irradiation d'une telle structure aux électrons d'énergie 1 MeV montre une accélération de la mise en cœur/coquille des éléments. En se basant sur le modèle de la température effective et en admettant la prédominance de la diffusion accélérée par irradiation face à l'éjection balistique, il paraît plausible que la structure cœur/coquille plus complète obtenue après irradiation soit la structure équivalente à celle d'équilibre. Ce cœur/coquille d'équilibre n'aurait pu être atteint par simple traitement thermique qu'en appliquant une température très élevée (température effective) ou un traitement thermique long. Après irradiation aux ions, l'organisation cœur/coquille est toujours observée malgré une interface entre le cœur et la coquille diffuse. Ceci suggère que les forces de démixtion menées par diffusion sont toujours responsables de l'accélération de la mise en cœur/coquille néanmoins les effets balistiques empêchent ces forces de créer la structure cœur/coquille équivalente à celle d'équilibre.

3.4. Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] L. Lodgaard and N. Ryum, "Precipitation of chromium containing dispersoids in Al-Mg-Si alloys," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 6, pp. 599–604, 2000.
- [2] P. Donnadieu, G. Lapasset, B. Thanaboonsombut, and T. H. Sanders, "Alpha-phase particles in 6XXX aluminium alloys," *Proc 4th Int. Conf. Alum. Alloys USA Atlanta*, pp. 668–675, 1994.
- [3] L. Lodgaard and N. Ryum, "Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al-Mg-Si alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 283, no. 1–2, pp. 144–152, May 2000.
- [4] Y. J. Li, A. M. F. Muggerud, A. Olsen, and T. Furu, "Precipitation of partially coherent α -Al(Mn,Fe)Si dispersoids and their strengthening effect in AA 3003 alloy," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 3, pp. 1004–1014, Feb. 2012.
- [5] A. M. F. Muggerud, Y. Li, and R. Holmestad, "Composition and orientation relationships of constituent particles in 3xxx aluminum alloys," *Philos. Mag.*, vol. 94, no. 6, pp. 556–568, Nov. 2013.
- [6] F. Baletto, C. Mottet, and R. Ferrando, "Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 15, p. 155420, Oct. 2002.
- [7] T. Shibata, B. A. Bunker, Z. Zhang, D. Meisel, C. F. Vardeman, and J. D. Gezelter, "Size-dependent spontaneous alloying of Au-Ag nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 40, pp. 11989–11996, 2002.
- [8] P. Wynblatt and A. Landa, "Computer simulation of surface segregation in ternary alloys," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 250–263, Jun. 1999.
- [9] E. Clouet, L. Lae, T. Epicier, W. Lefebvre, M. Nastar, and A. Deschamps, "Complex precipitation pathways in multicomponent alloys," *Nat Mater*, vol. 5, no. 6, pp. 482–488, Jun. 2006.
- [10] A. Deschamps, L. Lae, and P. Guyot, "In situ small-angle scattering study of the precipitation kinetics in an Al-Zr-Sc alloy," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 8, pp. 2775–2783, May 2007.
- [11] C. Monachon, M. E. Krug, D. N. Seidman, and D. C. Dunand, "Chemistry and structure of core/double-shell nanoscale precipitates in Al-6.5Li-0.07Sc-0.02Yb (at.%)," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 9, pp. 3398–3409, May 2011.
- [12] V. Radmilovic, C. Ophus, E. A. Marquis, M. D. Rossell, A. Tolley, A. Gautam, M. Asta, and U. Dahmen, "Highly monodisperse core-shell particles created by solid-state reactions," *Nat Mater*, vol. 10, no. 9, pp. 710–715, Sep. 2011.
- [13] X. Zhang, J. Wen, P. Bellon, and R. S. Averbach, "Irradiation-induced selective precipitation in Cu-Nb-W alloys: An approach towards coarsening resistance," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 6, pp. 2004–2015, Apr. 2013.
- [14] J. C. Slater, "Atomic Radii in Crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 10, pp. 3199–3204, 1964.

- [15] G. Bonny, D. Terentyev, and L. Malerba, "On the alpha-alpha' miscibility gap of Fe-Cr alloys," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 11, pp. 1193–1196, 2008.
- [16] "<http://www.calphad.com/iron-manganese.html>."
- [17] M. Venkatraman and J. P. Neumann, "The Cr-Mn (Chromium-Manganese) system," *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 7, no. 5, pp. 457–462, Oct. 1986.
- [18] A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. K. Nørskov, "Surface segregation energies in transition-metal alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 24, pp. 15990–16000, Jun. 1999.
- [19] B. Nonas, K. Wildberger, R. Zeller, and P. H. Dederichs, "Energetics of 3d Impurities on the (001) Surface of Iron," *Phys Rev Lett*, vol. 80, no. 20, pp. 4574–4577, May 1998.
- [20] G. Ouyang, X. Tan, C. X. Wang, and G. W. Yang, "Solid solubility limit in alloying nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 16, p. 4257, 2006.
- [21] E. Clouet, "Séparation de phase dans les alliages Al-Zr-Sc : du saut des atomes à la croissance de précipités ordonnés," Thèse de doctorat, 2004.
- [22] Y. Du, Y. . Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, and F.-Y. Xie, "Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 363, no. 1–2, pp. 140–151, Dec. 2003.
- [23] A. D. Brailsford and L. K. Mansur, "The effect of precipitate-matrix interface sinks on the growth of voids in the matrix," *J. Nucl. Mater.*, vol. 104, pp. 1403–1408, 1981.
- [24] G. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science -Metals and alloys*, Springer-Verlag, 2007.
- [25] W. Gorecki and T. Gorecki, "Vacancy migration energy in aluminium as determined from exoelectron emission measurements," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 111–114, 1985.
- [26] G. Martin, "Phase stability under irradiation : ballistic effects," *Phys. Rev. B*, vol. 30, p. 1424, 1984.
- [27] S. B. Fisher, *Radiat. Eff.*, vol. 5, pp. 239–243, 1970.
- [28] W. Yang, R. Dodd, and G. Kulcinski, "Electron irradiation damage in high purity aluminum," *J. Nucl. Mater.*, vol. 64, no. 1–2, pp. 157–166, Jan. 1977.
- [29] F. Fortuna, V. A. Borodin, M.-O. Ruault, E. Oliviero, and M. A. Kirk, "Synergetic effects of dual-beam implantation on the microstructural development in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 14, p. 144118, Oct. 2011.

Chapitre 4.

Stabilité des nano-phases durcissantes sous irradiation aux ions

Du fait de leur forte densité, les phases nanométriques sont à l'origine du durcissement structural de l'alliage. De nombreux articles traitent de leur caractérisation à l'état non irradié, de leur distribution au sein des grains et de leur nature. Il ressort que ces nano-précipités métastables s'insèrent dans une séquence de précipitation complexe et que leur nature est très sensible à la composition nominale de l'alliage ainsi qu'aux traitements thermomécaniques préalables. Cette caractéristique constitue l'une des motivations principales de l'étude des nano-phases durcissantes sous irradiation d'autant plus que peu d'études traitent de ce sujet. Ce chapitre propose donc, après une première partie dédiée à la caractérisation fine des phases présentes dans l'alliage à l'état non irradié, une étude sur la caractérisation de leur évolution après recuit suivi d'une étude sur leur stabilité après irradiation.

4.1. Caractérisation des phases à l'état revenu et avant irradiation	100
4.1.1. Les phases dans la littérature.....	100
4.1.2. Taille et dispersion des nano-phases	100
4.1.3. Structure et orientation cristallographique des nano-phases	104
4.1.4. Composition chimique des nano-phases	108
4.2. Etude du comportement des phases β'' au cours d'un recuit	113
4.2.1. Démarche adoptée pour le recuit.....	113
4.2.2. Résultats expérimentaux.....	113
4.3. Etude du comportement des nano-phases sous irradiation aux ions.....	116
4.3.1. Irradiation <i>in-situ</i> jusqu'à 95 dpa à température ambiante	116
4.3.2. Irradiation <i>ex-situ</i> jusqu'à 165 dpa à température ambiante.....	122
4.3.3. Caractérisation structurale et chimique des nouvelles phases	124
4.4. Proposition d'un mécanisme d'évolution de l'alliage 6061 sous irradiation aux ions.....	129
4.4.1. Etude de la précipitation des nouveaux objets par irradiation <i>in-situ</i> aux ions	129
4.4.2. Cinétique de croissance des nouveaux précipités.....	131
4.4.3. Effet des puits de défauts.....	133
4.4.4. Comportement des nouveaux précipités durant une maturation à température ambiante	133
4.4.5. Proposition de mécanisme.....	135
4.4.6. Impact de ces précipités sur le durcissement de l'alliage	138
4.5. Conclusions du chapitre 4.....	140
4.6. Références bibliographiques du chapitre 4.....	140

4.1. Caractérisation des phases à l'état revenu et avant irradiation

4.1.1. Les phases dans la littérature

Pour rappel (chapitre 1 section 1.2.2.3), les nano-phases durcissantes présentes à l'état revenu (T6) dans les alliages Al-Mg-Si avec ajout de Cu sont de plusieurs types : tout d'abord les phases β'' se présentant sous forme d'aiguilles contenant du Mg et du Si en proportion quasi similaire. Ces phases parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice d'aluminium sont de structure monoclinique. En plus des β'' , les phases désordonnées L et les phases ordonnées C, apparaissent sous forme de fines plaquettes pour un ajout d'au moins 0,1wt% de Cu. De par leur faible densité par rapport aux phases L [1], les phases C ne seront pas considérées dans ce chapitre. La première partie de ce chapitre a pour objectif de caractériser les nano-phases présentes dans l'alliage d'aluminium 6061-T6, nuance J47 avec 1wt% Mg, 0,58wt% Si et 0,28wt% Cu. Pour cela, la microscopie électronique en transmission, la diffusion des neutrons aux petits angles et la sonde atomique tomographique ont été utilisées.

4.1.2. Taille et dispersion des nano-phases

En tout premier lieu, les nano-phases ont été observées en champ clair au MET. La littérature [2] mentionne que les phases présentes à l'état T6, soit β'' et L majoritairement, sont orientées parallèlement aux directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice d'aluminium. Afin de les observer suivant leurs trois directions, les lames minces ont systématiquement été orientées suivant l'axe de zone [100] de la matrice. Une image en champ clair est présentée sur la Figure 4.49.a. Comme le montre la figure de pôle de la Figure 4.49.b, les phases sont bien parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice.

Les phases β'' et L peuvent se différencier par leur structure cristallographique et leur forme. Les phases β'' orientées parallèlement au faisceau d'électrons (notée $\beta''_{//}$ sur la Figure 4.49.a) ont une section majoritairement circulaire tandis que les phases L ont toutes une section rectangulaire très fine (notée $L_{//}$ sur la Figure 4.49.a). Une différence de contraste est également observée pour les phases orientées perpendiculairement au faisceau d'électrons (notées β''_{\perp} et L_{\perp} sur la Figure 4.49.a). Lorsque la zone est orientée selon $\vec{g} = 002$ (Figure 4.49.c), des lobes noirs autour des aiguilles β'' ainsi qu'une ligne de non contraste perpendiculaire au vecteur \vec{g} du réseau réciproque apparaissent (Figure 4.49.c et d). Il s'agit du contraste dit Ashby-Brown issu de la distorsion de la matrice engendrée par les relations de cohérence entre la particule et la matrice. Cette distorsion est mise en évidence par Douin et al. [3] autour des aiguilles dans l'alliage 6056-T6 (Figure 4.49.e et f). Ils montrent également que la distorsion du réseau est beaucoup moins prononcée autour des plaquettes (Figure 4.49.g-i). La Figure 4.49.d permet de mettre en évidence la différence de distorsion de réseau engendrée par les précipités β''_{\perp} et L_{\perp} .

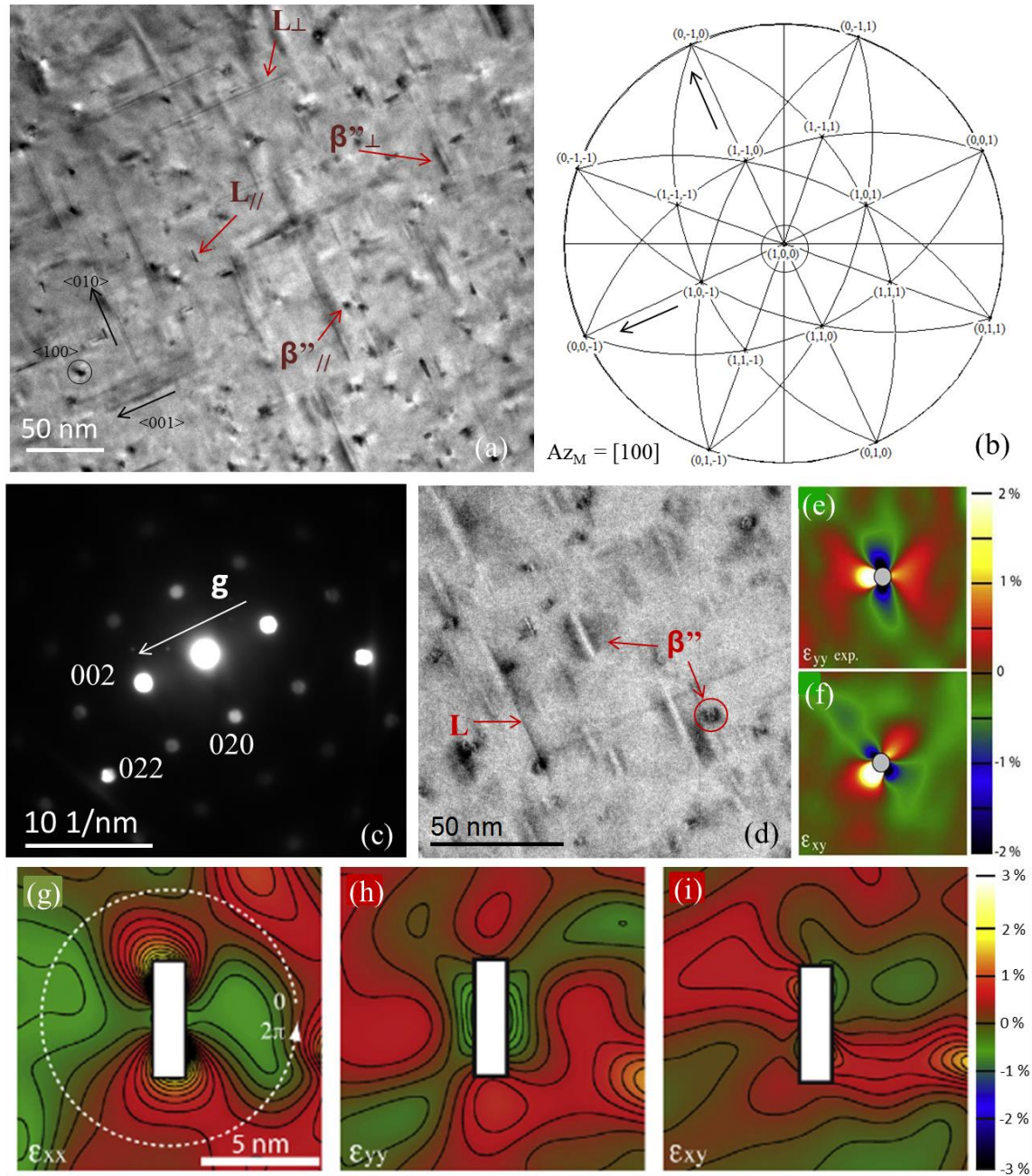


FIGURE 4.49 – Distribution des nano-phases dans la matrice. (a) Image en champ clair des phases β'' et L dans l'alliage 6061-T6. (b) Figure de pôle associée à l'orientation de la zone (a) simulée par CaRIne. (c) Cliché de diffraction de la zone orientée suivant $\vec{g} = 002$ (d) Image en champ clair associée à l'orientation en (c). (e)-(f) Schémas représentant les champs de contrainte autour des aiguilles et (g)-(i) autour des plaquettes obtenus expérimentalement dans l'alliage 6056-T6 (d'après [3]).

La mesure des rayons et des longueurs des phases β'' ne peut être faite à partir des images en champ clair. Le contraste dû aux distorsions du réseau autour des aiguilles rend leur délimitation difficile à identifier. Afin de s'affranchir de ces contrastes, l'imagerie en champ sombre a été utilisée. La Figure 4.50.a est un exemple d'une zone observée en champ sombre suivant l'axe de zone $[100]_{Al}$. Le cliché de diffraction de la Figure 4.50.b, correspondant à cette zone, présente les plans type (200) et (220) de la matrice et également des « taches » diffuses en forme de croix. Ces taches sont liées aux

nano-phases. Ces dernières étant sous forme d'aiguilles ou de plaquettes parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice, elles apparaissent sous forme de croix dans l'espace réciproque [4]. En sélectionnant une croix avec le diaphragme de contraste de $20 \mu\text{m}$ de diamètre (au niveau de la réflexion interdite $(011)_{\text{Al}}$) uniquement les nano-phases sont imagées tout en s'affranchissant du contraste lié à la matrice.

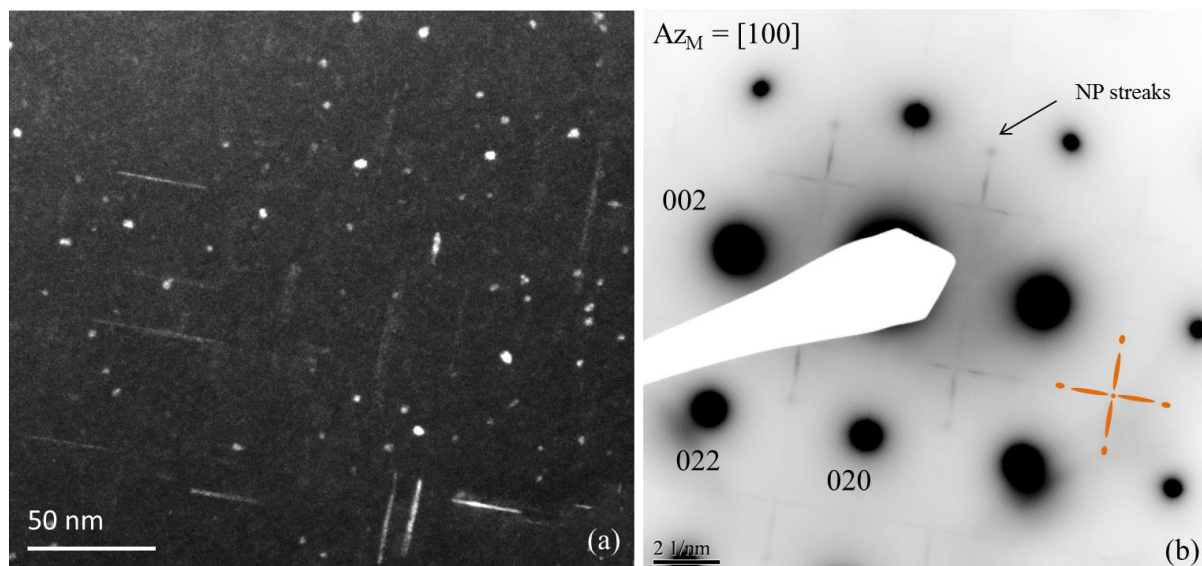


FIGURE 4.50 – Observation de la répartition des nano-phases dans l'alliage 6061-T6. (a) Image en champ sombre. (b) Cliché de diffraction associé à la zone observée obtenu par faisceau parallèle $\alpha = 0$ (taches liées aux nano-précipités schématisées sous forme de croix orange).

La mesure des rayons des phases identifiées comme étant des β'' a été effectuée à partir des images en champ sombre obtenues par sélection de la croix en entier. Aucune distinction entre les phases β'' et L n'a été faite pour la mesure de longueur des aiguilles et plaquettes perpendiculaires au faisceau d'électrons. Les histogrammes de distribution de rayons équivalents des phases β'' et de longueurs sont présentés respectivement sur la Figure 4.51.a et sur la Figure 4.51.b. Le rayon équivalent moyen mesuré vaut $2,5 \pm 0,5 \text{ nm}$ et la longueur moyenne vaut $36,4 \pm 0,5 \text{ nm}$. Notons que les maxima de la distribution de rayons et longueurs se situent respectivement à $2,6 \text{ nm}$ et 25 nm . Concernant la phase L, la longueur de sa section rectangulaire, principalement mesurée en champ clair, est en moyenne de $7,7 \pm 0,5 \text{ nm}$ par une épaisseur de $1,9 \pm 0,5 \text{ nm}$.

En se basant sur les différences de section des phases dirigées parallèlement au faisceau, le nombre de phases identifiées comme β'' représente 80% du nombre total des phases. Les 20% restant correspondent aux phases L. Pour le calcul de la densité, seulement les phases parallèles au faisceau ont été prises en compte en faisant l'hypothèse que le nombre de phases dans chaque direction est le même⁹. L'épaisseur de la zone observée est mesurée par pertes d'énergie des électrons et vaut 80 ± 20

⁹ Les phases dirigées perpendiculairement au faisceau présentent un faible contraste surtout lorsqu'elles sont dans l'épaisseur de la lame, leur dénombrement sera sous-estimé.

nm. La densité totale des phases N (β'' et L confondues) est de $(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{22}/\text{m}^3$ (Tableau 4.15). Une fraction volumique totale des phases peut être calculée. Par souci de simplification, les phases β'' ainsi que les phases L ont été assimilées à des cylindres de rayon r_{eq} et de longueur l . La fraction volumique totale de nano-phases se calcule de la manière suivante :

$$f_v = \pi \cdot r_{eq}^2 \cdot l \cdot N \quad 4.26$$

Les rayons et longueurs choisis pour le calcul de la fraction volumique des phases β'' sont les rayons et longueurs moyens mesurés, soit 2,5 nm et 36,4 nm. La surface S de la section des phases L est, quant à elle, ramenée à la surface d'un disque de rayon r_{eq} suivant l'équation :

$$r_{eq} = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad 4.27$$

Pour une section de 7,7 nm x 1,9 nm, le rayon équivalent des phases L vaut 2,2 nm et la longueur choisie est de 36,4 nm. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 4.15. L'assimilation de toutes les phases à des cylindres a été faite de manière à pouvoir comparer ces valeurs à celles obtenues par analyse en diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). La DNPA ne fait, en effet, pas la distinction entre ces phases de taille quasi similaire.

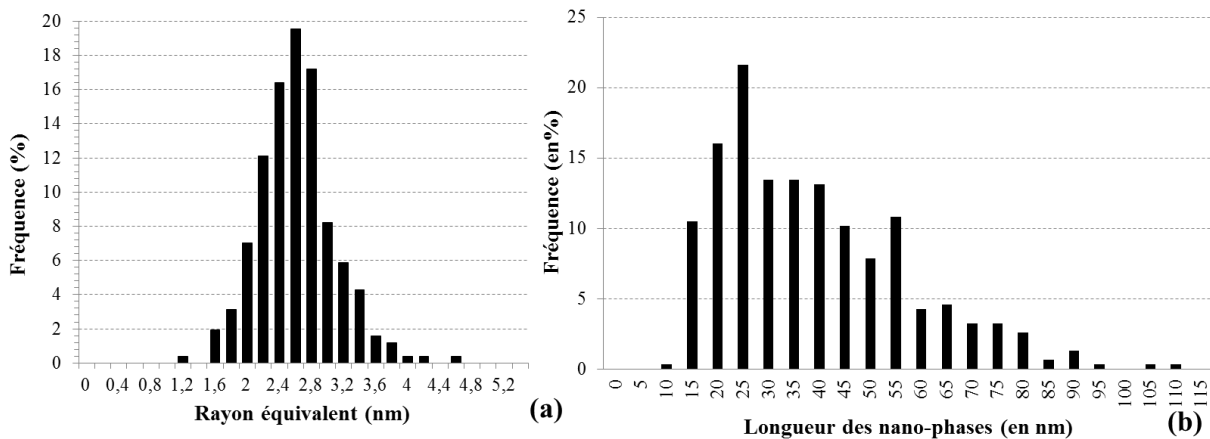


FIGURE 4.51 – Distribution de taille des phases par MET sur image en champ sombre. (a) Histogramme de distribution de rayons équivalents (mesure sur 255 précipités de type aiguille) et (b) de longueurs (mesure sur 422 précipités toutes morphologies confondues).

En DNPA, le signal obtenu, après traitement et assemblage des données, a été modélisé pour une distribution de précipités cylindriques. Les mesures de rayons et longueurs sont présentées dans le Tableau 4.15. Pour calculer la fraction volumique de phases, plusieurs hypothèses ont été émises : 1) le signal est isotrope, 2) l'échantillon contient uniquement les phases β'' de stœchiométrie Mg_5Si_6 , (la stœchiométrie de la phase L n'est pas connue précisément et de plus elle est minoritaire). Pour avoir une valeur précise de fraction volumique, il faut connaître exactement la stœchiométrie des phases. Elle joue sur le facteur de contraste dont dépend la fraction volumique. Le calcul des fractions volumiques dans le cas de différentes stœchiométries de phases β'' est disponible en annexe B. Les

résultats issus des mesures DNPA sont également présentés dans le Tableau 4.15. On voit que les tailles mesurées en DNPA sont plus petites que celles mesurées par MET. Cela peut provenir de la difficulté d'observer les plus petits précipités en MET, comme les zones GP susceptibles d'être présentes à l'état T6 qui ne sont cependant pas observées au MET. A contrario, les mesures de MET présentent une fraction volumique nettement plus importante qu'en DNPA. Ceci peut être dû à la prise en compte des zones GP en DNPA non comptabilisées au MET mais également au choix de la stœchiométrie Mg_5Si_6 . En effet, d'après la littérature, il est probable que ces phases contiennent de l'Al et du Cu et l'ajout de ces éléments abaisse la valeur du facteur de contraste ce qui induit une valeur de la fraction volumique plus élevée (voir annexe B).

TABLEAU 4.15 – Densité et taille des phases tous types confondus par mesure MET et DNPA.

AA6061-T6	Fraction volumique (%)	Rayon moyen (nm)	Longueur moyenne (nm)
	Densité N ($\cdot 10^{22}/m^3$)		
MET	$2,7 \pm 0,5$	$2,5 (\beta'')$ $2,2 (L)$	36,5
	(calculé à partir de ρ et des dimensions)		
	$4,0 \pm 0,5$		
DNPA	0,41	1,5	13,5
	4,3		
	(calculé à partir de f_v et des dimensions)		

4.1.3. Structure et orientation cristallographique des nano-phases

La structure cristallographique des phases a été étudiée grâce à l'imagerie MET en Haute Résolution. Après avoir orienté la lame mince suivant l'axe de zone [100], une nano-phase dont la section s'apparente à celle d'un précipité β'' orienté parallèlement au faisceau a été observée à fort grossissement. L'image en haute résolution ainsi que sa Transformée de Fourier associée sont présentées sur la Figure 4.52.a et la Figure 4.52.c. Les valeurs de distances et d'angles entre plans sont répertoriées dans le Tableau 4.16. Ces mesures sont compatibles avec une structure monoclinique à base centrée orientée suivant l'axe de zone [010]. Elles ont, en effet, été comparées à celles que donne le logiciel Carine pour une structure monoclinique à base centrée avec $a=1,534$ nm, $b=0,405$ nm, $c=0,683$ nm et $\beta=106^\circ$ comme proposé par Edwards et al. [5] ainsi que $a=1,516$ nm, $b=0,405$ nm, $c=0,674$ nm et $\beta=105,3^\circ$ comme proposée par Andersen et al. [6]. L'erreur évaluée pour chaque mesure sur la FFT est telle qu'il est impossible de trancher entre les deux propositions de structure. De plus, le nano-précipité orienté suivant l'axe de zone [010] est entouré d'une matrice orientée suivant l'axe de zone [100]. L'axe $\langle 100 \rangle$ du β'' est parallèle à l'axe $\langle \bar{2}30 \rangle$ de la matrice. De même, l'axe $\langle 001 \rangle$ du β'' est parallèle à l'axe $\langle 310 \rangle$ de la matrice. Ces orientations sont dessinées sur la Figure 4.52.b. La relation d'orientation obtenue est : $(001)_{Al} // (010)_{\beta''}$, $[310]_{Al} // [001]_{\beta''}$ et $[\bar{2}30]_{Al} // [100]_{\beta''}$.

ce qui est en accord avec la littérature [6,7]. A noter que trois autres nano-phases de section circulaire ont été observées en HRTEM et toutes présentaient cette même structure monoclinique.

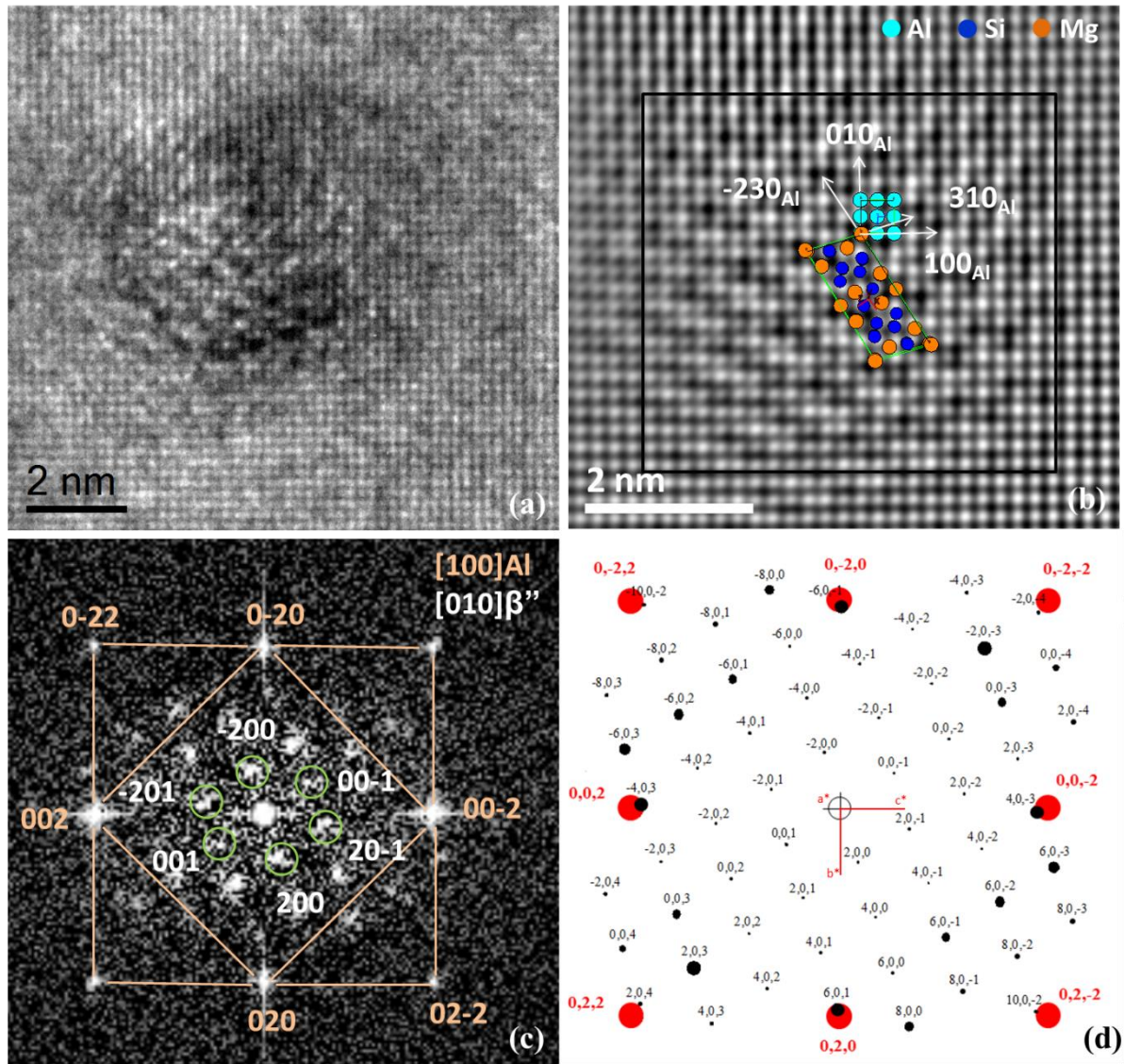


FIGURE 4.52 – Nano-phase β'' observée en haute résolution. (a) Image haute résolution. (b) Image filtrée à partir de la FFT avec superposition de la maille théorique de la phase β'' - Mg_5Si_6 . (c) Transformée de Fourier indexée associée à l'image (a). (d) Simulation CaRIne de la FFT (matrice rouge et NP en noir) pour la structure d'Andersen et al. [6].

TABLEAU 4.16 - Comparaison entre les valeurs des distances inter-réticulaires et des angles mesurés sur la FFT et les valeurs données par Carine pour deux configurations (phase orientée suivant l'axe de zone $[010]$).

d (Å), α (°)	$d_{(-201)}$	$d_{(001)}$	$d_{(201)}$	$d_{(200)}$	$((-201) - (001))$	$((001) - (201))$	$((201) - (200))$	$((200) - (20-1))$
Mesures sur FFT	$5,68 \pm 0,15$	$6,49 \pm 0,20$	$4,56 \pm 0,20$	$7,46 \pm 0,27$	46 ± 5	33 ± 3	40 ± 7	63 ± 7
Edwards [5]	5,75	6,57	4,34	7,37	48,60	34,50	39,50	57,40
Andersen [6]	5,66	6,50	4,33	7,31	48,25	34,79	39,91	57,05

La phase dite L (Figure 4.53.a) a également fait l'objet d'une étude à fine échelle. Une image en haute résolution est présentée sur la Figure 4.53.b. Cette phase de section rectangulaire a pour plan d'habitat $\{100\}_{Al}$. La FFT associée à cette image (Figure 4.53.c) révèle les taches liées aux plans (200) et (220) de la matrice d'Al et les taches liées au précipité en vert. Les mesures de distances inter-réticulaires et d'angles entre plans sont présentées dans le Tableau 4.17. Les rapports de distance ainsi que les angles mesurés sont compatibles avec la structure monoclinique. Plusieurs structures monocliniques ont été testées dans le logiciel CaRIne avec différentes valeurs de paramètres de maille (b étant fixé à 0,405 nm). Sur les 7 plans entourés sur la FFT, 5 pourraient coïncider avec les plans (001), (200), (800) (-104) et (301) de la structure monoclinique simple de paramètres de maille $a=20,29\text{\AA}$, $b=4,05\text{\AA}$, $c=9,07\text{\AA}$, $\beta=124^\circ$, orientée suivant l'axe [010]. Les distances d_6 et d_7 ne sont, en revanche, pas identifiées. La structure proposée et son orientation avec la matrice simulée par CaRIne sont présentées sur la Figure 4.53.d. Le récapitulatif des mesures de plans et angles de la structure cristallographique proposée simulée dans CaRIne est donné dans le Tableau 4.18. Torsæter et al. [8] suggèrent que la phase L est constituée d'une fragmentation de phases C et Q', respectivement de structure monoclinique et hexagonale. La structure identifiée dans cette étude ne correspond pas à une structure hexagonale type Q'. Marioara et al. [9] ont identifié la phase C comme étant de structure monoclinique avec les paramètres de maille suivant : $a=13,2\text{\AA}$, $b=4,05\text{\AA}$, $c=8,1\text{\AA}$ et $\beta=101^\circ$. Ces paramètres ne coïncident pas avec la structure identifiée ici. La phase observée n'a donc ni la structure de Q' ni celle de C. Ceci met en évidence toute la complexité de la structure de la phase L qui reste encore non identifiée.

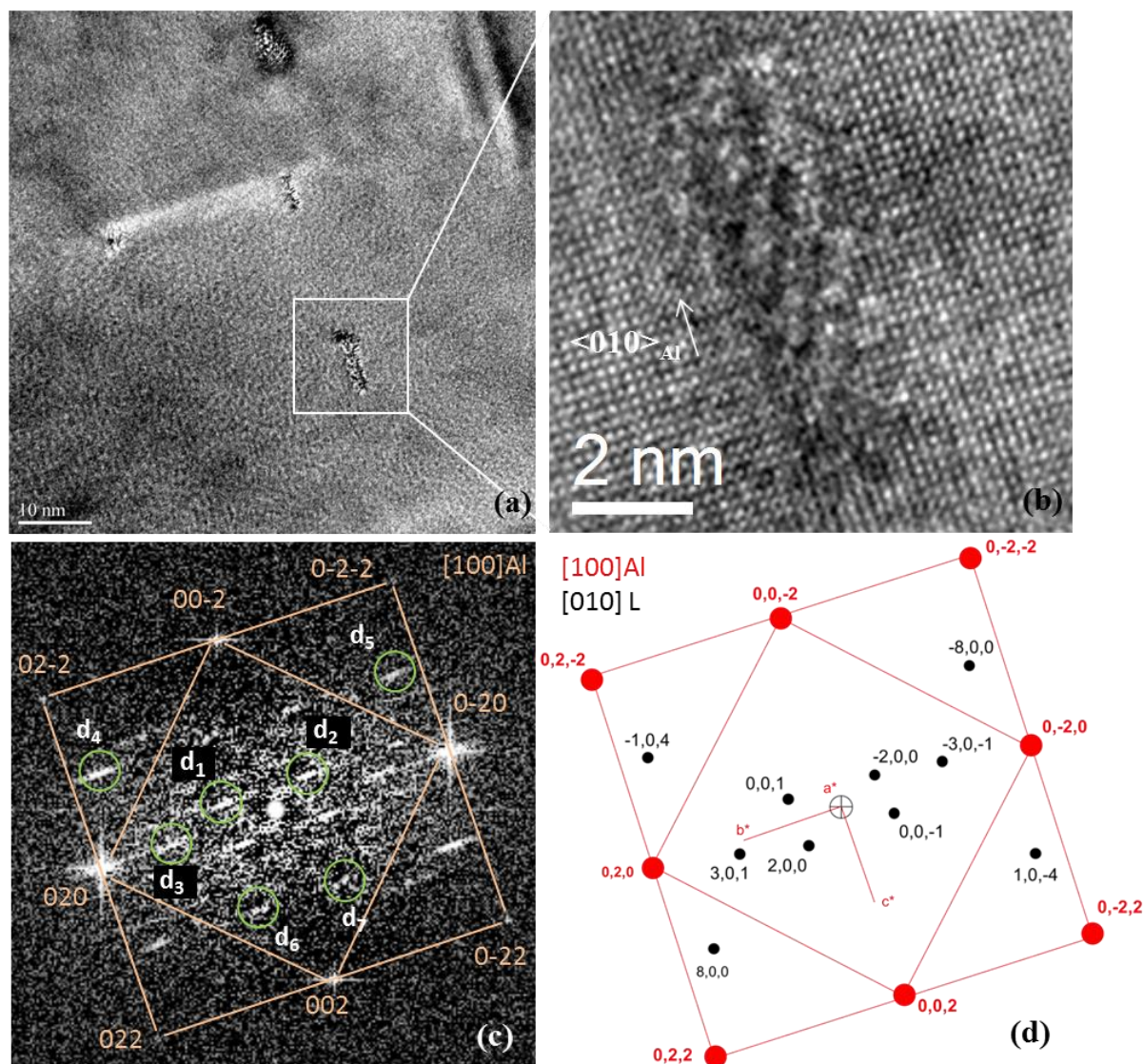


FIGURE 4.53 – Nano-phase L observée en haute résolution (HR). (a) Image en haute résolution à faible grandissement montrant deux phases L. (b) Image HR à fort grandissement. (c) FFT associée à l'image (b). (d) Simulation CaRIne de la FFT (matrice cubique [100] en rouge, phase L monoclinique [010] en noir).

TABLEAU 4.17 - Valeurs des distances inter-réticulaires et des angles mesurés sur la FFT.

d (Å)	Mesures sur FFT	α (°)	Mesures sur FFT
d_1	$7,52 \pm 0,34$	(1-2)	$124,1 \pm 1,8$
d_2	$8,41 \pm 0,45$	(1-3)	$26,5 \pm 0,8$
d_3	$3,53 \pm 0,07$	(2-3)	$29,2 \pm 0,7$
d_4	$2,09 \pm 0,05$	(4-5)	$118,2 \pm 1,1$
d_5	$2,12 \pm 0,05$	(6-7)	$52,7 \pm 1,3$
d_6	$3,64 \pm 0,04$		
d_7	$3,80 \pm 0,05$		

TABLEAU 4.18 – Valeurs des distances inter-réticulaires et angles relatives à la structure monoclinique simple avec $a = 20,29\text{\AA}$, $b = 4,05\text{\AA}$, $c = 9,07\text{\AA}$, $\beta = 124^\circ$, orientée suivant l'axe de zone $[010]$.

d (Å)	Valeurs dans Carine	α (°)	Valeurs dans Carine
d₀₀₁	7,519	((00-1) – (200))	124,0
d₂₀₀	8,411	((001) – (301))	32,4
d₃₀₁	3,627	((200) – (301))	23,57
d₋₁₀₄	1,995	((-104) – (-800))	118,4
d₈₀₀	2,103		

4.1.4. Composition chimique des nano-phases

La composition chimique des phases a dans un premier temps été étudiée qualitativement par imagerie filtrée (EFTEM). Les cartographies EFTEM présentées sur la Figure 4.54.a et la Figure 4.54.b révèlent la présence de Mg et une déplétion en Al au sein des phases type β'' (section circulaire). La cartographie de la Figure 4.54.a a été acquise sur le seuil K de l'Al. Les zones sombres montrent une déplétion locale en Al. La cartographie de Mg associée (Figure 4.54.b) acquise sur le seuil K montre qu'aux zones déplétives en Al correspondent des zones enrichies en Mg. La Figure 4.54.c, la Figure 4.54.d. et la Figure 4.54.e. sont des cartes détaillées d'une particule acquises sur le seuil de l'Al (K), Mg (K) et Si (K). On observe que la zone déplétée en Al correspond à la zone enrichie en Mg et Si. La présence de Cu n'a pas été remarquée au sein des phases analysées. Ceci peut être dû à une trop faible concentration de Cu au sein des phases pour qu'il puisse être cartographié en EFTEM. D'un point de vue qualitatif, les particules sont donc de composition chimique enrichie en Mg et Si.

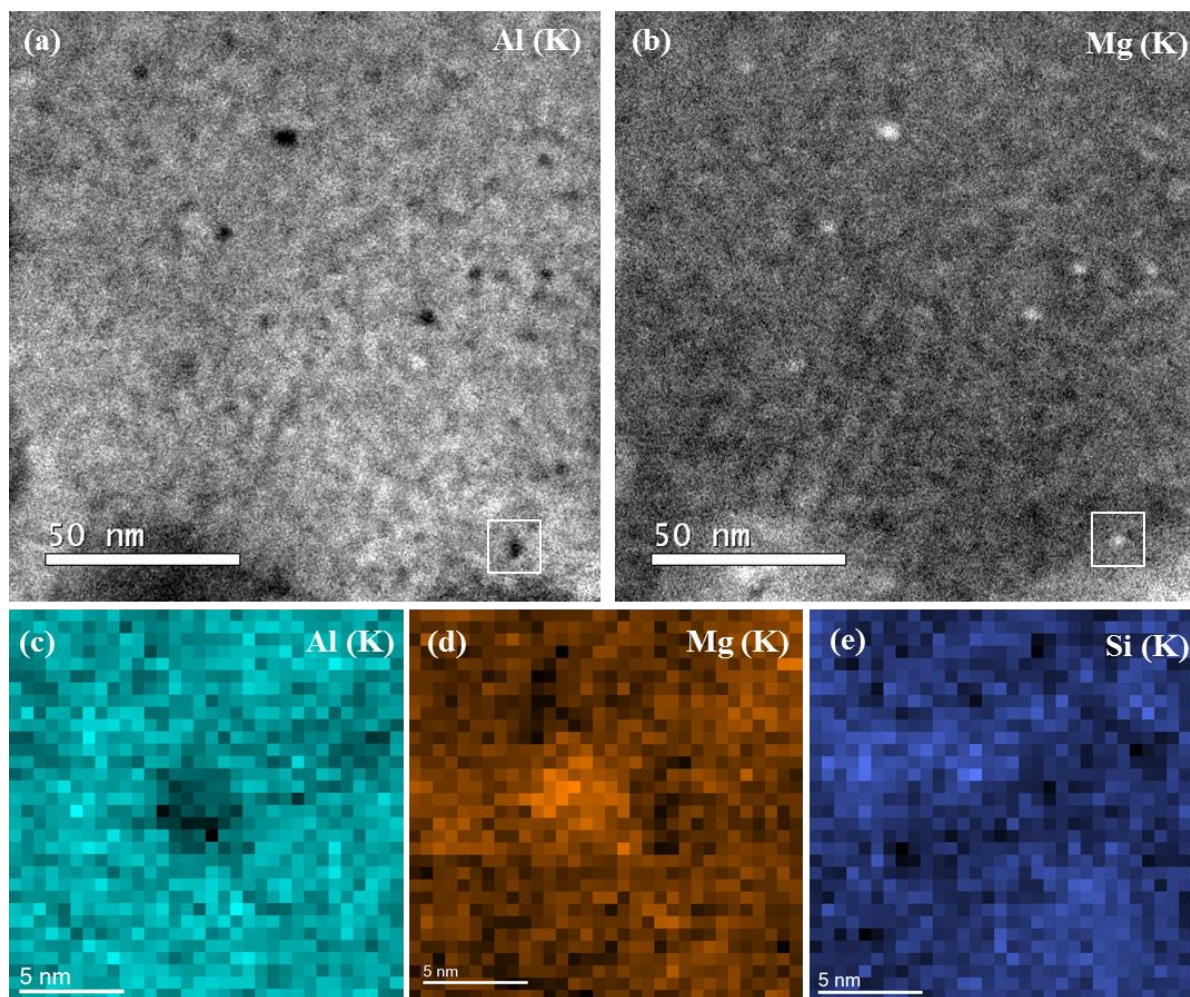


FIGURE 4.54 – Chimie des nano-phases par cartographie EFTEM (jump ratio). Cartographies à faible grandissement de (a) Al. (b) Mg. Cartographies à fort grandissement de (c) Al (73eV). (d) Mg (51eV) et (e) Si (99eV).

La finesse des nano-phases rend difficile la détermination de leur composition chimique par EFTEM. La Sonde Atomique Tomographique (SAT) a ainsi été utilisée pour mettre en évidence qualitativement et quantitativement les éléments constitutifs des phases nanométriques. La reconstruction 3D d'une pointe présentant les cartographies en éléments Al, Mg, Si, Cu et Cr est présentée sur la Figure 4.55. Les paramètres utilisés pour la reconstruction de cette pointe sont donnés dans l'annexe C. On remarque sur la première cartographie, la répartition homogène de l'Al dans la pointe. La matrice contient également un peu de Mg, Si, Cu et quasiment pas de Cr (bruit de fond). Les cartographies (autres qu'Al et Cr) montrent plusieurs phases sous forme d'aiguilles orientées suivant trois directions perpendiculaires les unes aux autres. Les phases contiennent du Mg, du Si et du Cu. Notons qu'aucune phase sous forme de plaquette, assimilable aux phases L, n'a été observée dans cette pointe et notons également la présence de 4 amas contenant Mg et Si. La présence de ces petits objets pourrait expliquer la différence de densité obtenue entre la DNPA et le MET (amas non observés au MET).

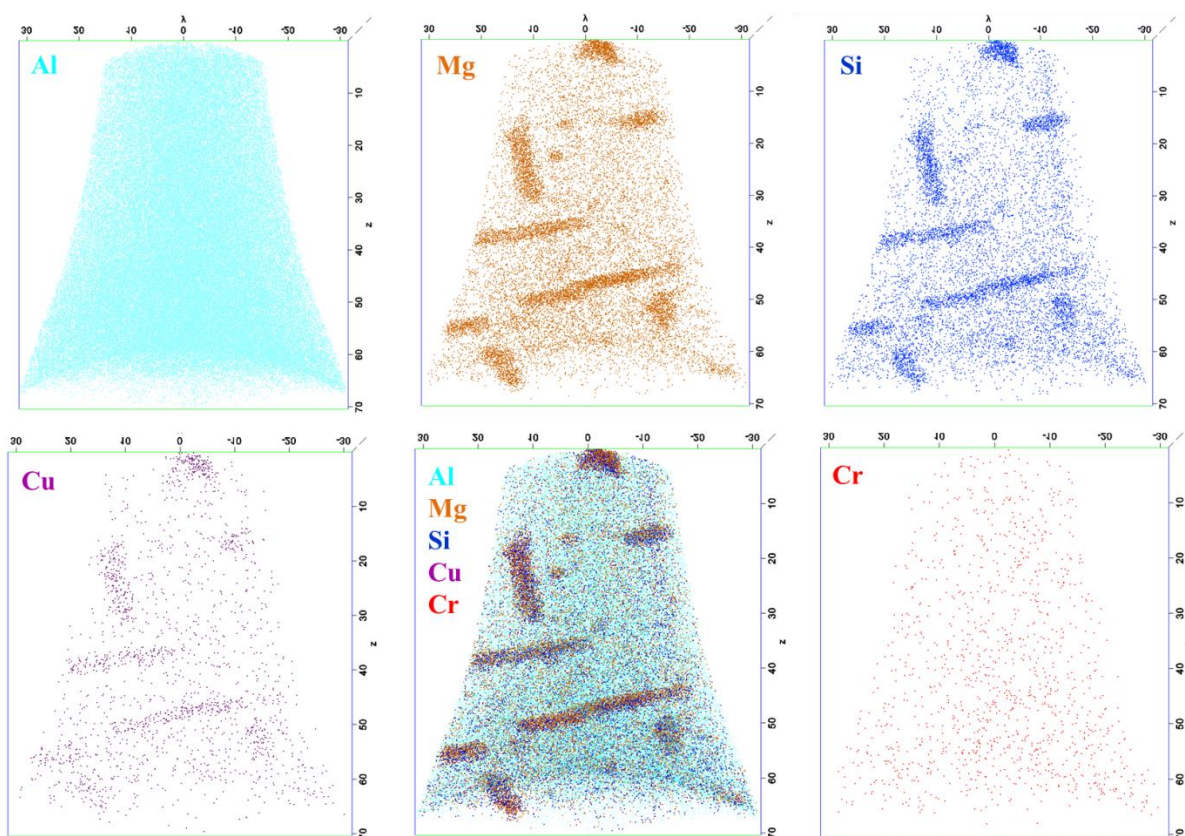


FIGURE 4.55 – Chimie des phases révélée par reconstruction 3D d’une pointe SAT. Cartographies en éléments Al, Mg, Si, Cu et Cr.

Le Tableau 4.19 présente des rapports atomiques Mg/Si et Mg/Cu pour les 8 nano-phases présentes dans la pointe analysée. La méthode et les paramètres utilisés dans l’analyse des phases sont exposés en annexe C. Ces ratios mettent en évidence la prédominance du Mg dans les précipités comparée aux Si et Cu. Le rapport Mg/Si mesuré sur les différents précipités est compris entre 1,5 et 2,2, le rapport Mg/Cu varie quant à lui beaucoup plus. Les résultats de ces analyses suggèrent également que les phases contiennent de l’Al, ce qui est en accord avec la littérature [10,11]. La teneur en Al est estimée à environ 50 at%. Cette teneur élevée (plus importante que celle trouvée dans la littérature) est certainement surestimée. En effet, les aiguilles nanométriques ont un champ d’évaporation plus élevé que celui de la matrice (probablement dû aux liaisons covalentes Si-Si fortes au sein des phases [12,13]). Ceci est à l’origine de recouvrements de trajectoires (Figure 4.56) entraînant une possible surestimation de l’Al à l’interface entre le précipité et la matrice.

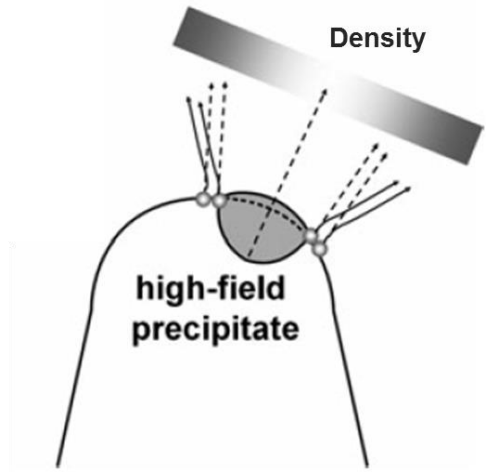


FIGURE 4.56 – Recouvrement de trajectoires pour un précipité présentant un plus fort champ d'évaporation que la matrice (d'après [14])

Les rapports atomiques énoncés dans cette section sont une indication sur le fait que dans l'alliage étudié, la stœchiométrie des phases n'est ni Mg_5Si_6 ni $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ comme on peut le lire dans plusieurs articles. Les phases contiennent toutes du Cu en plus ou moins forte concentration et certainement de l'Al. La proportion de Mg par rapport à Si n'est pas de 1 mais se rapproche plus de celle de la phase d'équilibre $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$. Rappelons par ailleurs que le rapport Mg/Si de l'alliage est initialement de 2. Ceci est en accord avec les travaux de Maruyama et al. [15] qui observent pour un alliage dit stœchiométrique un rapport atomique Mg/Si de 1,74 pour les phases β'' . Il est difficile d'établir une stœchiométrie de ces phases vu l'incertitude sur la quantité d'Al. Cependant, en considérant qu'il y a bien 49% d'Al (Mg/Al de 0,6) et les rapports moyens Mg/Si de 1,7 et Mg/Cu de 8, on peut proposer, en première approximation la stœchiométrie, $\text{Mg}_{4,8}\text{Si}_{2,8}\text{Al}_8\text{Cu}_{0,6}$. On peut alors en déduire la fraction volumique de phases à partir des données DNPA, pour cette stœchiométrie. La fraction volumique vaut 0,84 (détails dans l'annexe B). Elle reste bien en dessous de celle obtenue au MET. On peut également estimer une densité de phases même si seulement 8 précipités sont décomptés. Celle-ci se calcule suivant l'expression [16] :

$$N = \frac{N_p \zeta}{N_{vol} \Omega} \quad 4.28$$

avec N_p le nombre de précipités observés (8), ζ l'efficacité du détecteur (42%), N_{vol} le nombre total d'atomes détectés (2561100 atomes) et Ω le volume atomique ($1,66 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$). La densité est estimée à $7,9 \cdot 10^{22} / \text{m}^3$. Cette densité est supérieure à celles obtenues en MET et DNPA. Cependant, le volume de la pointe est faible, cette valeur est critiquable.

TABLEAU 4.19 – Rapports atomiques des différents éléments constitutifs des phases.

Précipité n°	Nombre de solutés dans précipité	Mg/Si	Mg/Cu
1	1958	1,5	6,3
2	1560	1,7	7,2
3	1011	2,2	12,5
4	992	2,2	8,3
5	729	2,0	8,1
6	721	1,7	8,7
7	710	2,06	9,96
8	663	1,76	8,59

En résumé, à l'état revenu et non irradié, l'alliage 6061 présente différentes phases de taille nanométrique à l'origine du durcissement de l'alliage. En se basant sur la littérature et en s'appuyant sur leur forme, leur contraste et leur structure, deux types de phases ont été identifiés : les aiguilles β'' et les plaquettes L. Ces phases très fines parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice contiennent du Mg, du Si, du Cu et de l'Al, avec un rapport Mg/Si s'approchant de celui de la phase d'équilibre β -Mg₂Si. Les phases identifiées comme β'' , majoritaires, et dont la grande direction est parallèle aux directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice, présentent une structure monoclinique à base centrée conforme à la littérature. Les phases L, minoritaires, semblent être de structure monoclinique simple.

4.2. Etude du comportement des phases β'' au cours d'un recuit

Afin d'appréhender les évolutions des phases durcissantes sous irradiation, il est nécessaire de connaître leur comportement en vieillissement thermique. Pour rappel du chapitre 1, la phase β'' est une phase métastable qui s'inscrit dans une séquence de précipitation. A partir d'une certaine température au-delà de 200°C, une transition de phase apparaît depuis la phase β'' vers la phase β' . Cependant, ce passage d'un état de précipitation à l'autre n'est pas complètement connu. S'agit-il d'une dissolution des β'' parallèlement à la précipitation des β' ou bien d'un changement de phase ? Les travaux de Tsao et al. [17], se basant sur des analyses SAXS *in-situ*, suggèrent que la phase β'' se dissout en même temps qu'apparaît la phase β' . Un moyen d'observer cette transition qui, à notre connaissance, n'a pas encore été mis en œuvre, est le recuit *in-situ* d'une lame mince d'alliage dans un MET.

4.2.1. Démarche adoptée pour le recuit

Cette expérience a été réalisée dans un MET Tecnai-FEI 200kV au CSNSM Orsay. La lame mince d'alliage d'aluminium 6061 à l'état T6 a été placée dans un porte-échantillon chauffant. Les phases β'' et β' sont toutes deux allongées suivant les directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice, la lame a donc été orientée suivant l'axe de zone [100] de manière à observer leur évolution suivant les trois directions $\langle 100 \rangle_{Al}$ pendant le recuit. Une montée en température de 5 min jusqu'à 180°C est tout d'abord effectuée. Cette température est maintenue pendant 10 min. A partir de 180°C, la montée en température se fait par paliers de 10°C. Chaque montée dure 1 min et dès le palier atteint, un maintien en température entre 5 et 10 min est nécessaire pour que l'image se stabilise suite à la dilatation de la lame sous l'effet de la chaleur. Une fois stabilisées, les zones repérées avant recuit sont imagées pour chaque palier en température. En tout, 11 paliers ont été réalisés et le recuit a été arrêté une fois la température atteinte de 290°C.

4.2.2. Résultats expérimentaux

Les phases β'' et β' se distinguent de par leur taille significativement différente. Les phases β'' mesurent en moyenne 2,5 nm de rayon et 35 nm de longueur. Les phases β' ont un diamètre d'environ 10 nm et une longue comprise entre 100 et 500 nm [18,19]. Nous nous sommes appuyés sur cette différence pour expliquer l'évolution des phases pendant le recuit.

Les observations *in-situ* montrent, dans un premier temps, une diminution du diamètre et du nombre des nano-phases. A partir de 250°C des phases plus grosses et plus longues apparaissent. La Figure 4.57 présente les différents états de précipitation à différents paliers de température de recuit. L'histogramme de distribution de rayons équivalents des nano-phases pour ces différentes températures est présenté sur la Figure 4.58. Sur celui-ci on remarque un déplacement de la

distribution de rayons vers les plus petites valeurs entre 200 et 240°C. Ceci suggère une dissolution des phases. Entre 240°C et 270°C, la distribution devient bimodale. Une partie de la distribution se déplace vers les plus gros rayons et s'étale jusqu'à un rayon équivalent de plus de 6 nm, alors que l'autre partie se déplace vers les plus petits rayons. On en conclut que des plus gros précipités sont apparus pendant que les phases β'' continuaient de se dissoudre.

La densité des phases a été calculée pour chacun de ces paliers (l'épaisseur de la zone suivie est 80 ± 20 nm). La densité vaut $(1,67 \pm 0,5) \cdot 10^{22} / \text{m}^3$ à 200°C, $(9,00 \pm 0,5) \cdot 10^{21} / \text{m}^3$ à 240°C et $(3,18 \pm 0,5) \cdot 10^{21} / \text{m}^3$ à 270°C. Cette densité diminue avec la température de traitement. Ces résultats suggèrent qu'il y a dissolution des nano-phases β'' au profit de l'apparition de phases plus grosses. A 290°C, la longueur de ces dernières est estimée en moyenne à $172,2 \pm 0,5$ nm, ce qui s'approche de la longueur des phases type β' ou Q' . Ces observations montrent incontestablement l'instabilité des phases β'' à partir d'une certaine température. Cependant, une indétermination subsiste quant à l'origine de l'apparition des phases type β' . Ont-elles précipité ou sont-elles issues d'une transformation interne des phases β'' non dissoutes ?

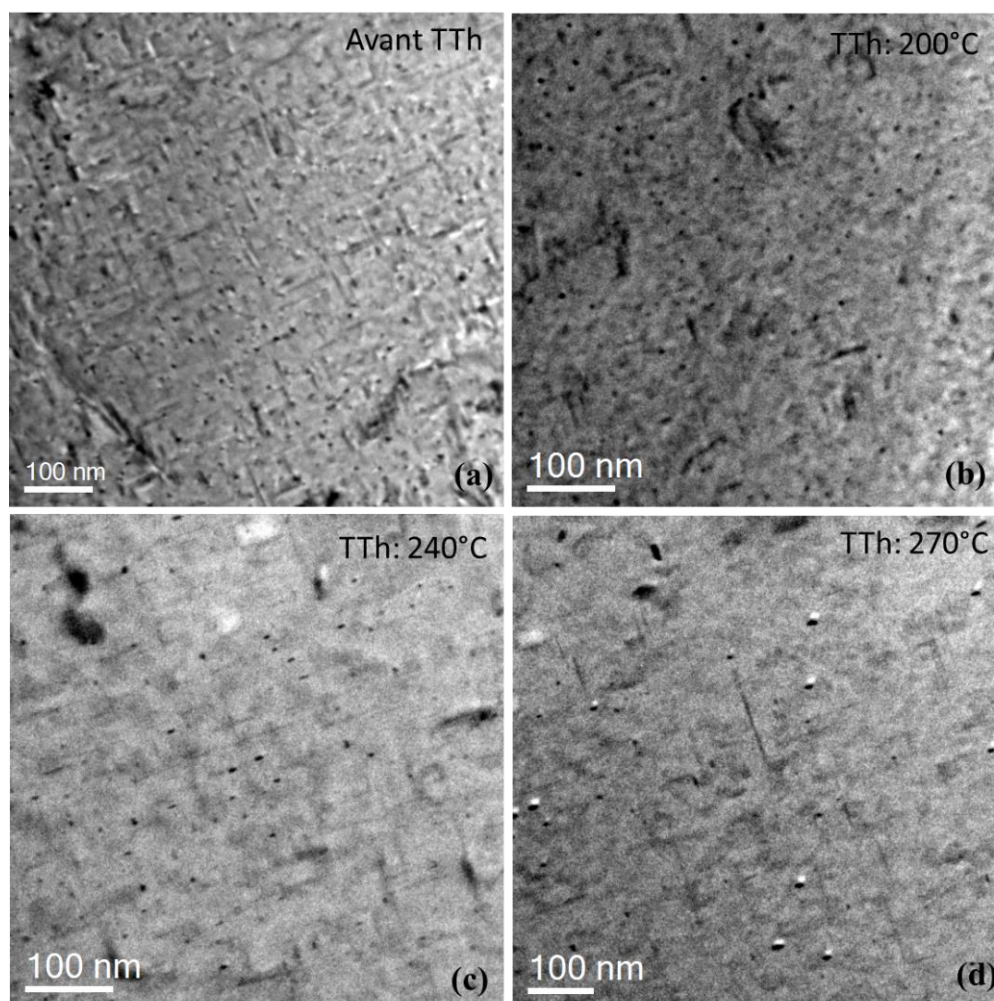


FIGURE 4.57 – Recuit *in-situ* d'une lame d'alliage 6061-T6. (a) Image en champ clair avant recuit. (b) Image après recuit à 200°C. (c) Image après recuit à 240°C. (d) Image après recuit à 270°C.

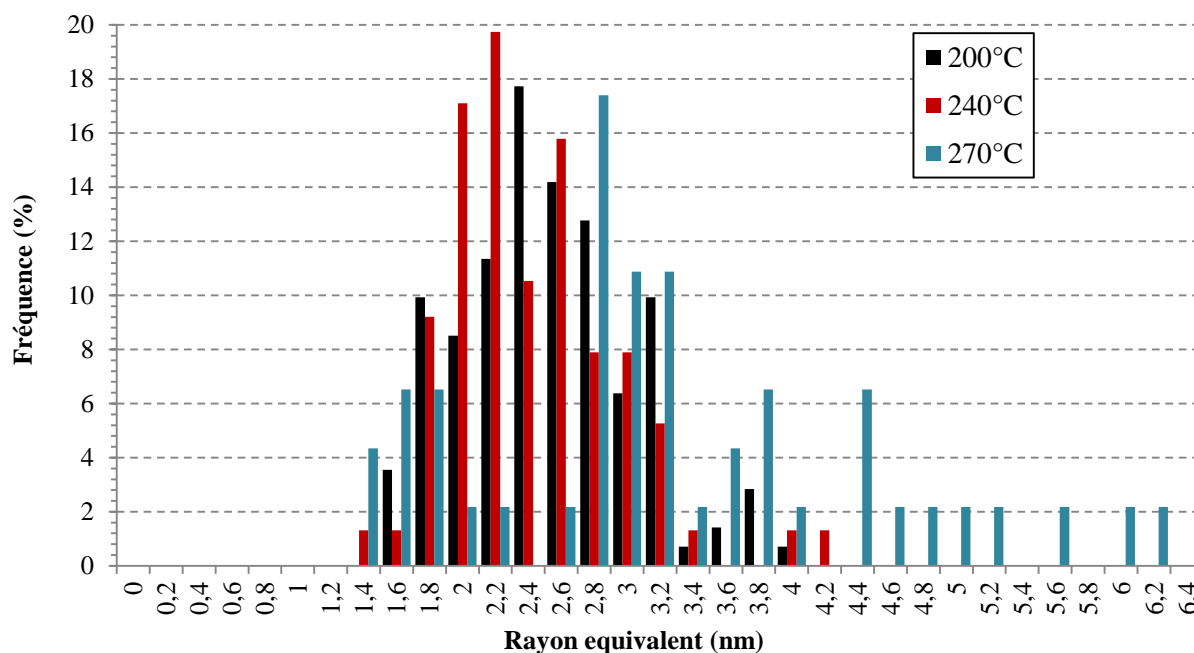


FIGURE 4.58 – Histogramme de distribution de rayons équivalents des nano-phases pendant le recuit.

En résumé, le recuit in-situ d'une lame à l'état T6 montre, dans un premier temps, une diminution du nombre et de la taille des phases suggérant une dissolution des nano-phases présentes. Néanmoins à partir de la température de 270°C, le rayon et la longueur des phases mesurés augmentent significativement. Il semble donc que la dissolution des phases type β'' se fasse au profit de l'apparition des phases plus grosses, les phases type β' .

4.3. Etude du comportement des nano-phases sous irradiation aux ions

Le paragraphe précédent montre qu'à partir d'une certaine température, les nano-phases durcissantes se dissolvent au profit de la précipitation des phases de type β' ou Q' plus grosses et moins durcissantes. Il est maintenant proposé d'étudier l'évolution de ces phases métastables non plus en condition de recuit mais lorsqu'elles sont sollicitées sous irradiation. L'étude de leur stabilité après irradiation aux ions est l'objet de cette troisième section.

4.3.1. Irradiation *in-situ* jusqu'à 95 dpa à température ambiante

La stabilité des nano-phases durcissantes a été étudiée à l'aide des ions Au^{2+} au CSNSM JANNuS Orsay dont les conditions d'irradiation sont reportées au chapitre 2. La lame mince a été orientée selon les angles $\alpha = -33^\circ$ et $\beta = -27^\circ$, de sorte à irradier intégralement la zone étudiée. Cette irradiation *in-situ* a permis de suivre l'évolution des nano-phases au MET suivant leurs trois directions pendant toute la durée de l'irradiation. La zone a été suivie selon les conditions de diffraction $\vec{g} = 110$. Les Figures 4.58.a-e représentent des images en champ sombre de la zone étudiée au cours de l'irradiation pour des doses de 0, 10, 22, 33 et 43 dpa, alors que la Figure 4.59.f est la condition de diffraction. Il est important de mentionner qu'il s'agit de la même zone. On observe une stabilité apparente des phases jusqu'à la dose de 33 dpa. Au delà, les conditions de contraste rendent difficile leur observation.

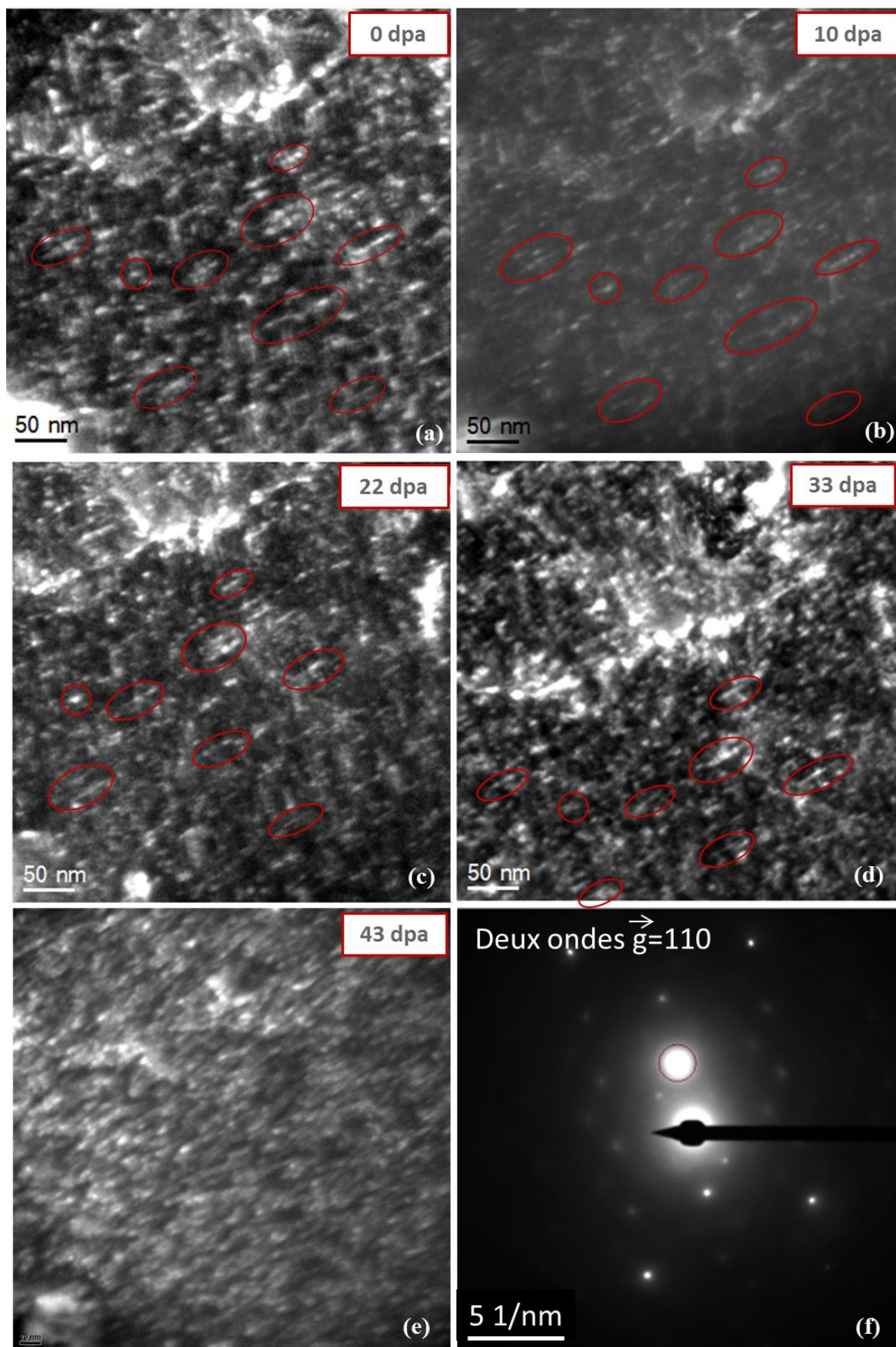


FIGURE 4.59 – Suivi *in-situ* de la zone irradiée en champ sombre suivant l'orientation $\vec{g} = 110$.

Une fois l'irradiation stoppée à la dose de 95 dpa, la lame a été observée post mortem. La Figure 4.60.a est une image en champ sombre ($\bar{g} = 100$) d'une zone irradiée, la Figure 4.60.b est la condition de diffraction correspondante. Sur cette dernière image, on peut distinguer les taches en forme de croix associées à la précipitation des nano-phases. Ces taches ont été sélectionnées avec le diaphragme de contraste pour obtenir l'image champ sombre de la Figure 4.60.a. De même qu'avant irradiation, le rayon équivalent des phases de section circulaire a été mesuré et la longueur des phases β'' et L confondues ont été mesurées. Les histogrammes de distribution des rayons équivalents et des longueurs des nano-phases irradiées sont présentés sur la Figure 4.60.c et d. En comparant les histogrammes avant et après irradiation, on remarque un déplacement des distributions de rayons et de longueurs vers les valeurs plus basses. De plus, le rayon équivalent moyen des phases β'' après irradiation vaut $2,0 \pm 0,5$ nm, alors qu'il était de 2,5 nm avant irradiation. La longueur moyenne des phases vaut $22,5 \pm 0,5$ nm, alors qu'elle était de 36,4 nm avant irradiation. La section rectangulaire de la phase L a également été mesurée en champ sombre. La longueur de sa section vaut en moyenne $8,0 \pm 0,5$ nm et sa largeur vaut en moyenne $3,0 \pm 0,5$ nm. Avant irradiation, elles valaient respectivement 7,7 nm et 1,9 nm, laissant à penser que ces phases auraient pu grossir sous irradiation.

La densité totale des phases après irradiation est estimée à $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{22}/\text{m}^3$ pour une épaisseur moyenne de zone observée de 110 ± 20 nm (estimée par EELS). Rappelons que cette densité était de $(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{22}/\text{m}^3$ avant irradiation. La diminution du rayon équivalent moyen, de la longueur moyenne et la légère baisse de la densité suggèrent qu'à la dose de 95 dpa la dissolution des phases a débuté.

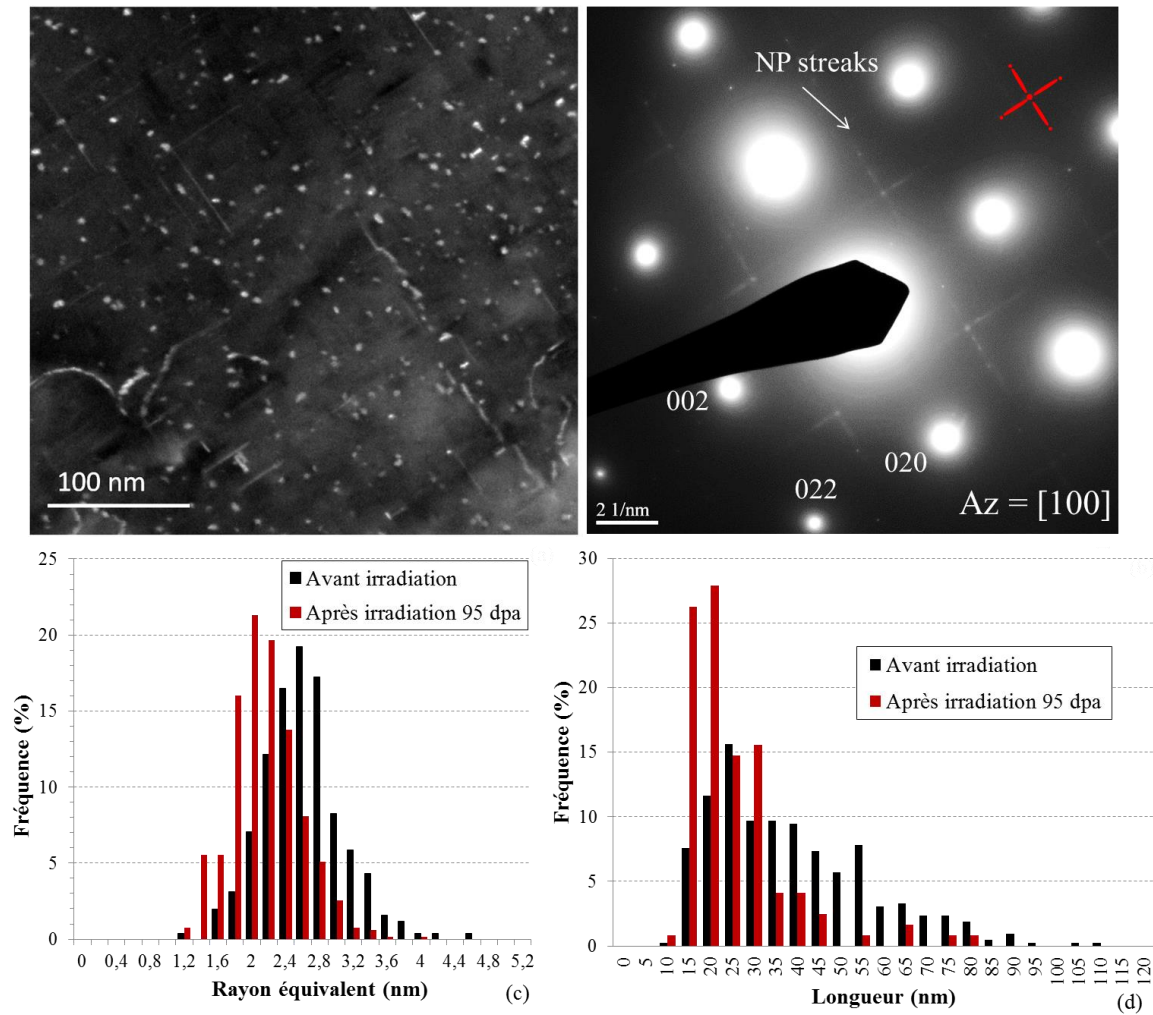


FIGURE 4.60 – Dispersion et taille des nano-phases après irradiation aux ions Au^{2+} à 95 dpa. (a) Image en champ sombre d'une zone orientée suivant l'axe de zone [100]. (b) Cliché de diffraction associé à cette zone obtenu en condition faisceau parallèle $\alpha=0$ (taches liées aux nano-précipités schématisées sous forme d'une croix rouge). (c) Histogrammes de distribution de rayons équivalents avant et après irradiation (mesure sur 667 précipités). (d) Histogrammes de distribution de longueurs avant et après irradiation (mesure sur 122 précipités).

La dissolution des nano-phases peut entraîner une modification de leur structure. Celle-ci a donc été étudiée après irradiation grâce à l'imagerie HR. La Figure 4.61.b présente une image HR d'une phase dont la section s'apparente à celle des β'' . Les valeurs de distances inter-réticulaires et angles entre plans mesurés sur la FFT (Figure 4.61.c) sont présentées dans le Tableau 4.20. Ces valeurs ont été comparées à celles données par le logiciel CaRIne pour la structure monoclinique à base centrée proposée par d'Edwards et al. [5]. On remarque que les valeurs des distances inter-réticulaires pour les plans de bas indice ne correspondent pas exactement à cette structure tandis que celles de plus haut indice correspondent très bien. Les angles mesurés sont en accord avec la structure proposée par Edwards [5]. Sa relation d'orientation avec la matrice n'a pas évolué. On en conclut que malgré sa dissolution, la phase garde la même structure monoclinique et la même relation d'orientation avec la matrice. Cependant, les différences observées dans la mesure des plans de bas indice pourraient traduire une légère distorsion de réseau due à l'irradiation.

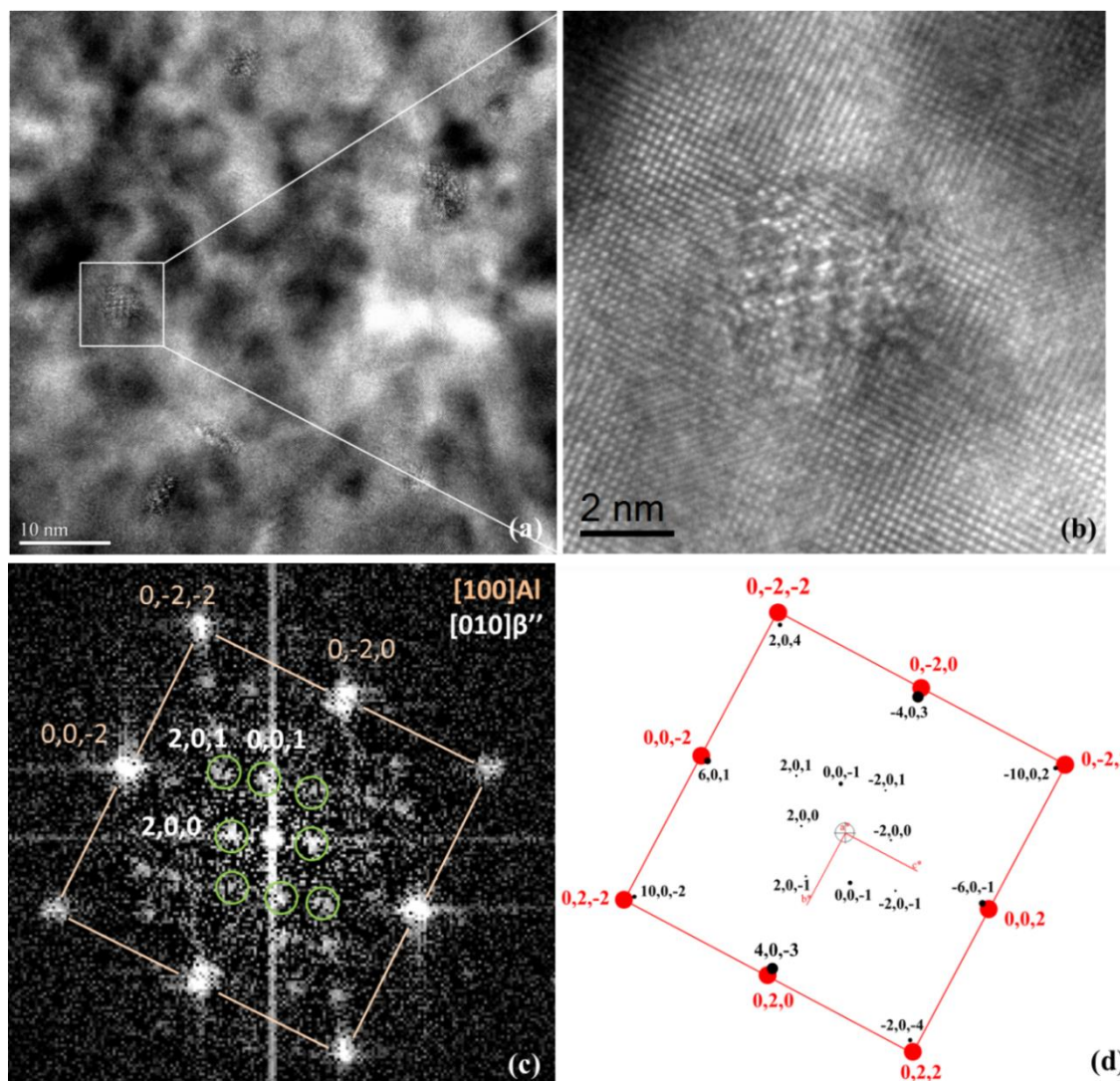


FIGURE 4.61 – Observation en HR d’une phase β'' après irradiation aux ions à 95 dpa. (a) Image en champ clair de la zone observée. (b) Image HR de la nano-phase β'' . (c) FFT associée à l’image (b). (d) Simulation CarIne de la FFT (matrice rouge et NP noir).

TABLEAU 4.20 - Comparaison entre les valeurs des distances inter-réticulaires (1) et des angles mesurés (2) sur la FFT et les valeurs données par Carine pour une structure monoclinique à base centrée avec $a=1,534$ nm, $b=0,405$ nm, $c=0,683$ nm et $\beta=106^\circ$ (phase orientée suivant l’axe de zone $[010]$).

(1)

d (Å)	$d_{(-201)}$	$d_{(001)}$	$d_{(201)}$	$d_{(200)}$	$d_{(202)}$	$d_{(203)}$	$d_{(002)}$
Mesures sur FFT	$5,13 \pm 0,03$	$5,45 \pm 0,02$	$4,03 \pm 0,24$	$8,01 \pm 0,15$	$2,73 \pm 0,01$	$1,93 \pm 0,01$	$3,3 \pm 0,01$
Edwards [5]	5,75	6,57	4,34	7,37	2,73	1,96	3,28

(2)

α (°)	$((-201) - (001))$	$((001) - (201))$	$((201) - (200))$	$((200) - (20-1))$
Mesures sur FFT	$45,0 \pm 0,7$	$34,5 \pm 1,5$	$44,3 \pm 1,4$	$58,3 \pm 1,4$
Edwards [5]	48,6	34,5	39,5	57,4

La phase appelée L a également été observée en HRTEM après l'irradiation. La Figure 4.62 présente l'image HR d'une phase et sa FFT associée. On distingue sur la FFT des plans appartenant à la phase. Les distances inter-réticulaires et les angles entre plans mesurés sont répertoriés dans le Tableau 4.21. En apparence, ces mesures sont différentes de celles obtenues avant irradiation. Il peut s'agir d'une modification significative de la structure de la phase sous irradiation. Cependant, la structure de la phase L n'est toujours pas identifiée à l'état non irradié. La phase est même qualifiée de désordonnée, il est donc impossible de conclure sur un quelconque effet d'irradiation sur la structure cristallographique de la phase L.

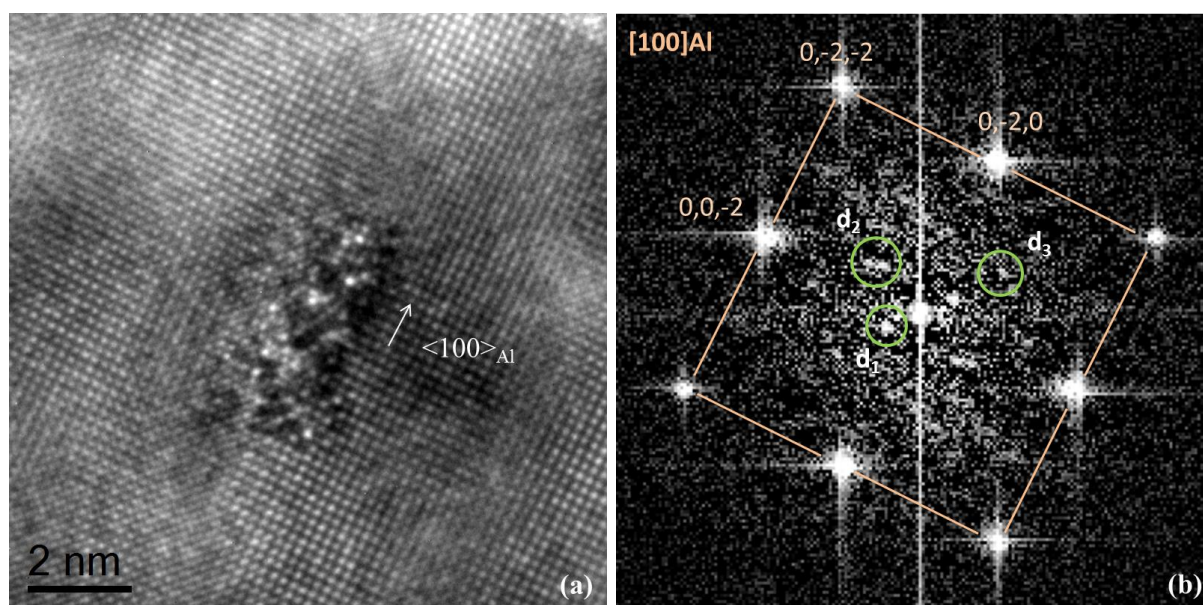


FIGURE 4.62 – Observation en HRTEM de la phase dite L. (a) Image HR de la phase orientée parallèlement au faisceau d'électrons. (b) FFT associée à l'image (a).

TABLEAU 4.21 – Mesures de distances inter-réticulaires et angles entre plans à partir de la FFT.

$d \text{ (Å)}, \alpha \text{ (°)}$	d_1	d_2	d_3	(1-2)	(1-3)	(2-3)
Mesures sur FFT	$10,0 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,1$	$74,0 \pm 0,5$	$179,0 \pm 0,5$	$103,0 \pm 0,6$

En parallèle de la dissolution des nano-phases de nouveaux nano-objets ont été identifiés en condition de diffraction selon le vecteur $\vec{g} = 111$ de l'axe de zone $[112]$. La Figure 4.63.a est une image en champ sombre de ces nouvelles particules, alors que la Figure 4.63.c est une image en champ sombre prise dans les mêmes conditions avant irradiation, attestant de l'absence de toute particule.

Le rayon équivalent moyen de ces phases est estimé à $1,8 \pm 0,5 \text{ nm}$. L'épaisseur moyenne de la zone observée dans cette orientation est de $150 \pm 20 \text{ nm}$ (estimation EELS) ce qui conduit à une densité estimée à $(2,4 \pm 0,9) \cdot 10^{21} / \text{m}^3$. La densité est estimée uniquement sur le nombre de particules

observées en champ sombre. Aucun autre variant n'est pris en compte vu le peu d'informations que nous avons sur ces objets.

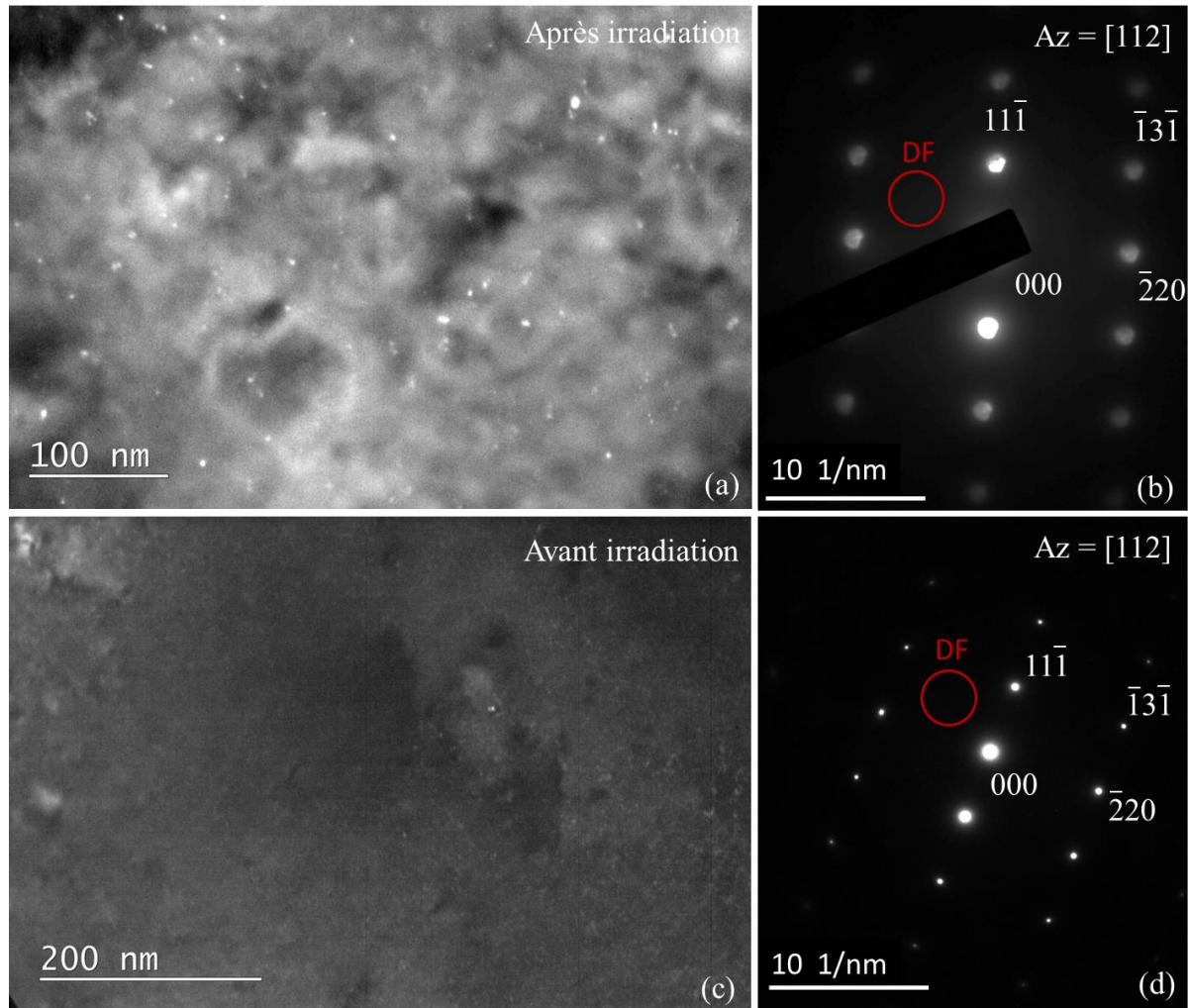


FIGURE 4.63 – Observation d'une nouvelle population de nano-phases suivant l'orientation [112]. (a) Image en champ sombre et (b) son cliché de diffraction après irradiation aux ions Au^{2+} à 95 dpa et température ambiante (position du diaphragme de contraste en rouge). (c) Image en champ sombre et (d) son cliché de diffraction avant irradiation.

4.3.2. Irradiation *ex-situ* jusqu'à 165 dpa à température ambiante

Afin d'étudier la dissolution des phases β'' à plus forte dose, une irradiation *ex-situ* a été réalisée aux ions W^{3+} à JANNuS Saclay et à température ambiante. L'irradiation a été stoppée à la dose atteinte de 165 dpa. L'observation de la lame irradiée en post-mortem a été effectuée de la même manière que précédemment, soit en champ sombre suivant l'axe de zone [100] puis suivant l'axe [112]. La Figure 4.64.a. et la Figure 4.64.c. montrent une zone observée en champ sombre suivant les deux orientations. La première constatation est l'absence des aiguilles β'' et L en champ sombre. En effet, aucune tache relative à la présence d'aiguilles parallèles aux directions $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ n'est observée sur le cliché de diffraction $\text{Az}=[100]$. Au vu de ces observations, on peut conclure que les aiguilles sont totalement dissoutes à la dose de 165 dpa.

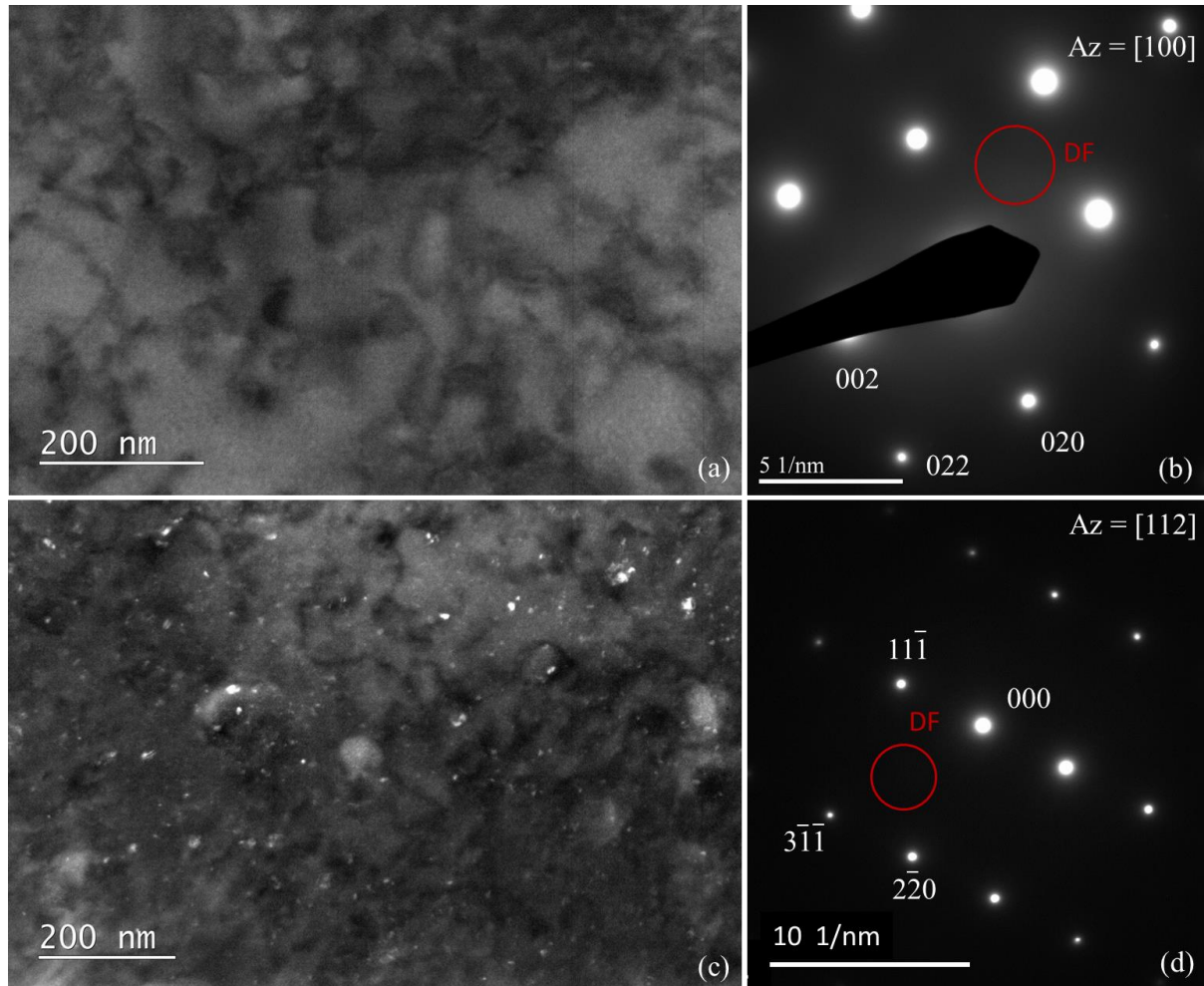


FIGURE 4.64 – Observation de la lame irradiée aux ions W^{3+} à la dose de 165 dpa à température ambiante. (a) Image en champ sombre de la zone orientée suivant l'axe de zone $[100]$ (faisceau parallèle $\alpha=0$). (b) Cliché de diffraction associé à la zone de l'image (a). (c) Image en champ sombre d'une zone orientée suivant l'axe de zone $[112]$. (d) Cliché de diffraction associé à la zone (c).

Suivant l'orientation $[112]$, les contrastes liés à la présence des précipités nouvellement formés sont observés. Ces derniers mesurent en moyenne $3,8 \pm 0,5$ nm de rayon suivant une densité de $(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{21}/m^3$ (Epaisseur de la zone observée 200 ± 10 nm mesurée par EELS). L'histogramme de distribution de rayons équivalent de cette nouvelle population de phases pour les deux irradiations aux ions (95 et 165 dpa) est présenté sur la Figure 4.65. Les phases sont de taille plus importante à plus forte dose et la densité reste inchangée, résultant donc en une fraction volumique nettement plus grande à forte dose. Notons tout de même qu'entre ces deux irradiations, le flux n'était pas tout à fait le même. Le flux de l'irradiation aux ions Au^{2+} est de $2 \cdot 10^{11}$ ions. $cm^{-2}.s^{-1}$ alors que celui de l'irradiation aux ions W^{3+} est de $3 \cdot 10^{11}$ ions. $cm^{-2}.s^{-1}$. Des effets de flux ne sont pas exclus.

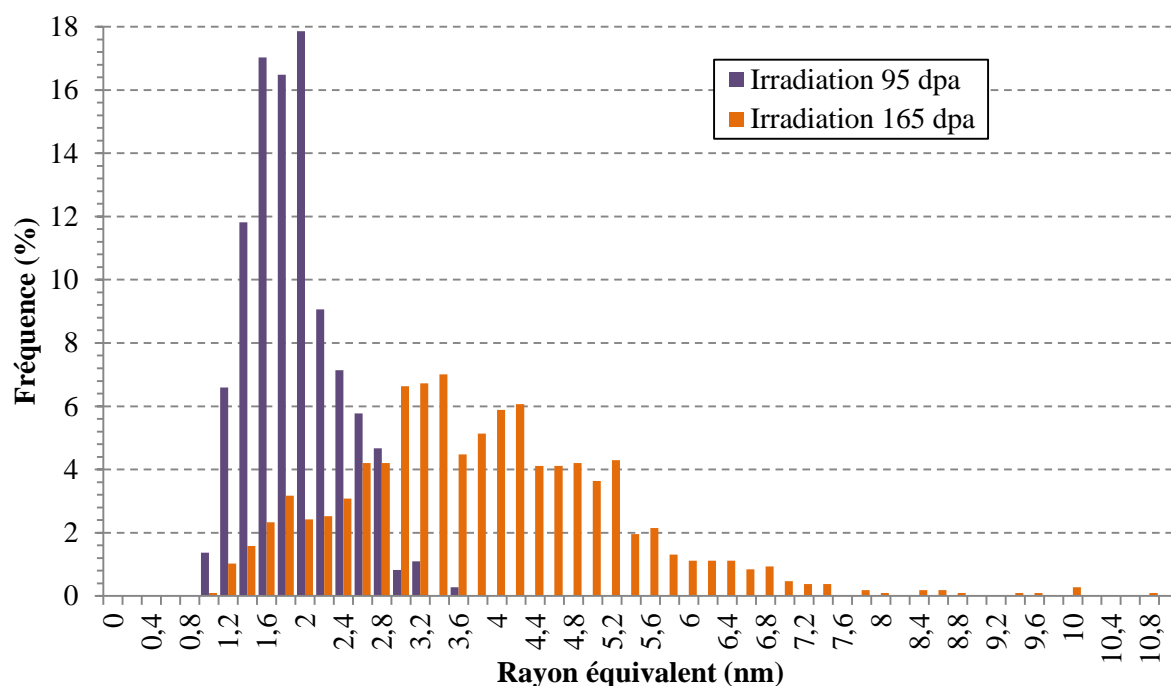


FIGURE 4.65 – Histogramme de distribution de rayons équivalents des nano-précipités apparus sous irradiation aux ions aux doses de 95 dpa (mesure sur 364 précipités) et 165 dpa (mesure sur 1071 précipités) à la température ambiante.

4.3.3. Caractérisation structurale et chimique des nouvelles phases

La structure de ces nouveaux objets a été étudiée par imagerie en haute résolution. La Figure 4.66.a est l'image HR d'une de ces phases. Les distances inter-réticulaires et les angles mesurés sur la FFT (Figure 4.66.b) sont répertoriés dans le Tableau 4.22. Les angles mesurés et les rapports d_1/d_2 et d_1/d_3 valant respectivement environ 1 et 2,2 sont compatibles avec une structure cubique orientée suivant l'axe de zone [110]. Le plan (200) correspondant à la matrice est le seul plan identifié, aucune relation d'orientation entre cette phase et la matrice n'a donc pu être établie. Au vu de leur taille et de la structure cubique, on peut raisonnablement affirmer qu'il ne s'agit pas d'une phase s'inscrivant dans la séquence de précipitation des phases type β .

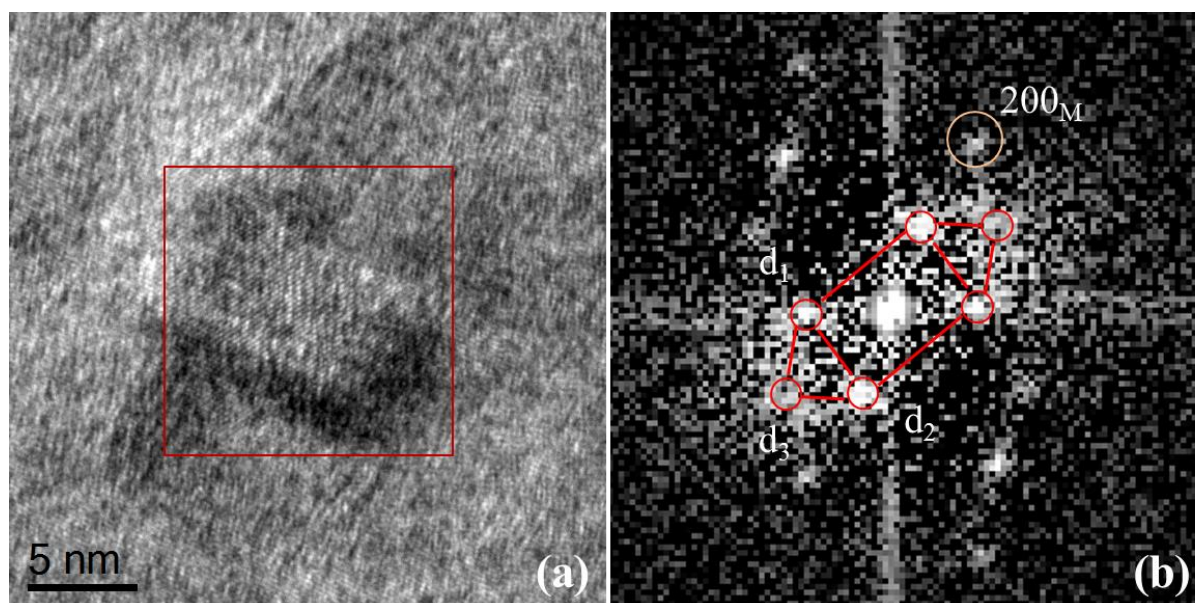


FIGURE 4.66 – Observation de la nouvelle phase en haute résolution. (a) Image en HR. (b) FFT associée à l'image (a).

TABLEAU 4.22 – Valeurs des distances inter-réticulaires et angles mesurés sur la FFT et comparées avec la structure cubique de paramètre de maille $a=0,765$ nm orientée suivant $[110]$.

$d(\text{\AA}), \alpha(^{\circ})$	d_1	d_2	d_3	(1-2)	(2-3)
Mesure FFT	$4,38 \pm 0,16$	$4,44 \pm 0,15$	$2,70 \pm 0,02$	$69,0 \pm 0,6$	$34,44 \pm 1,4$
Structure cubique $a=0,765$ nm	4,42 (-11-1)	4,42 (11-1)	2,71 (220)	70,53	35,26

La sonde atomique a été utilisée pour visualiser ces précipités en volume et obtenir des informations sur leur chimie. Les pointes ont été prélevées au moyen d'un FIB dans la lame irradiée aux ions W^{3+} à 165 dpa. La reconstruction 3D d'une pointe pour différents éléments de l'alliage est présentée sur la Figure 4.67. Les paramètres choisis pour la reconstruction de cette pointe sont donnés en annexe C. La pointe montre une répartition homogène de l'Al et hétérogène de tous les autres éléments. Ces reconstructions confirment les observations faites au MET sur l'absence des aiguilles β'' et L. Elles mettent également en évidence la présence de phases constituées majoritairement de Mg et de Si mais également d'Al, de Cu et de Cr. Hormis le Cr, ces éléments étaient initialement présents dans les aiguilles ici totalement dissoutes. Le Cr peut quant à lui provenir de la dissolution partielle des dispersoïdes, confirmant le pic de Cr dans la matrice vu en EDS (chapitre 3).

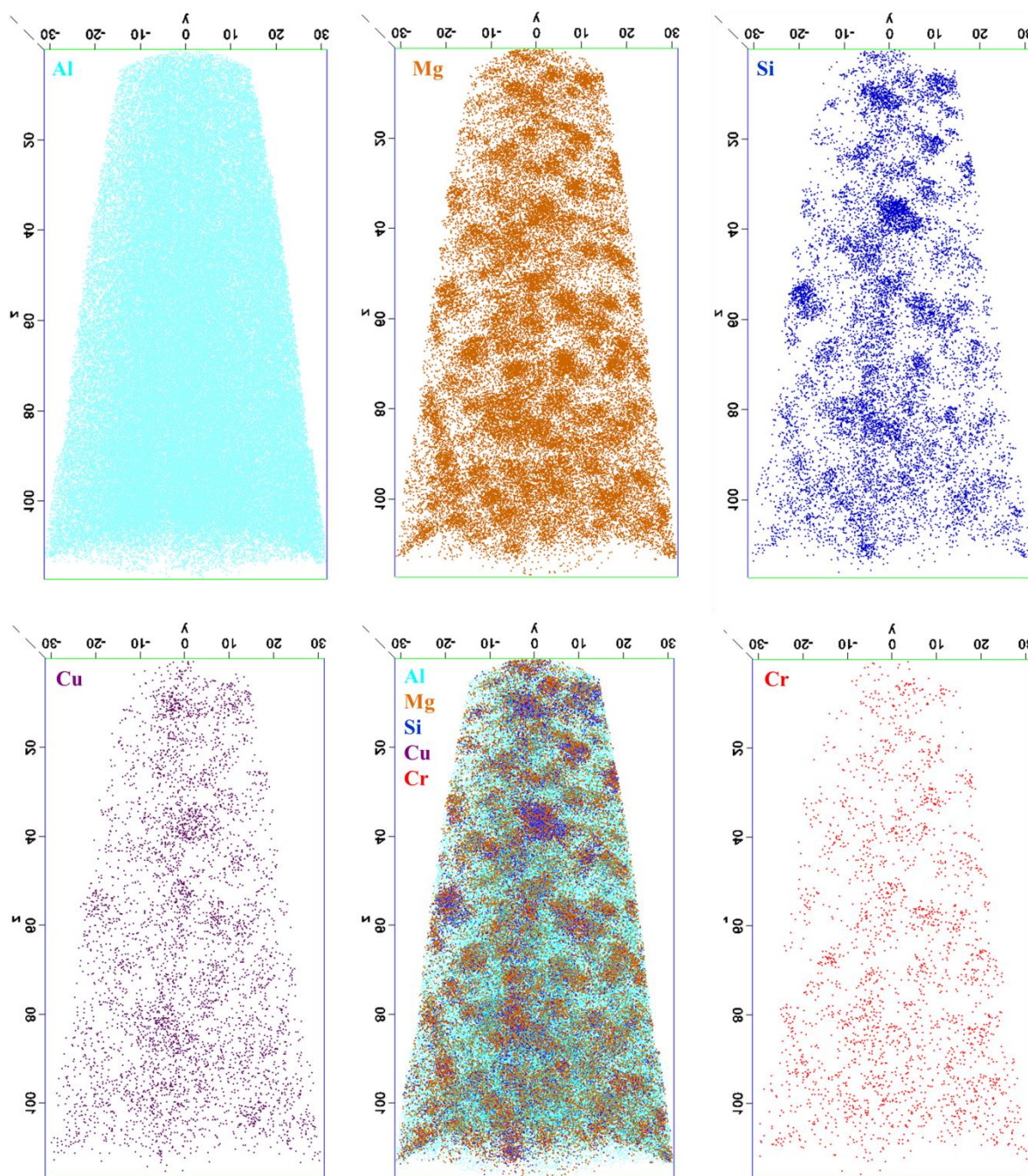


FIGURE 4.67 – Chimie des nouvelles phases par analyse SAT. Cartographies en éléments Al, Mg, Si, Cu, Cr.

Une quantification fine et précise des éléments dans les phases n'est pas disponible dans ce manuscrit néanmoins des rapports en éléments ont été calculés pour les 184 objets recensés dans la pointe (plus de 20 atomes de solutés).

Le pourcentage atomique d'Al détecté dans la pointe est de 45%. Contrairement à l'avant irradiation, les phases détectées ont vraisemblablement une structure proche de celle de la matrice. L'ossature constituée de liaisons covalentes fortes entre les atomes de Si n'existe probablement plus. La différence entre le champ d'évaporation des amas et celui de la matrice n'est alors plus si

importante et le pourcentage en Al n'est peut-être pas si éloigné de la réalité. Le graphique de la Figure 4.68 présente les valeurs de rapport Mg/Si en fonction du nombre de solutés présents dans les phases. On remarque qu'aucune tendance claire ne se dessine suivant la taille des phases si ce n'est que la plupart contient du Mg en majorité. Les plus grosses semblent tout de même avoir un rapport Mg/Si autour de 5. Leur analyse montre également qu'environ 40% d'entre elles présentent du Cu et du Cr en faible quantité. Néanmoins toutes celles présentant du Cu ne contiennent pas de Cr et inversement.

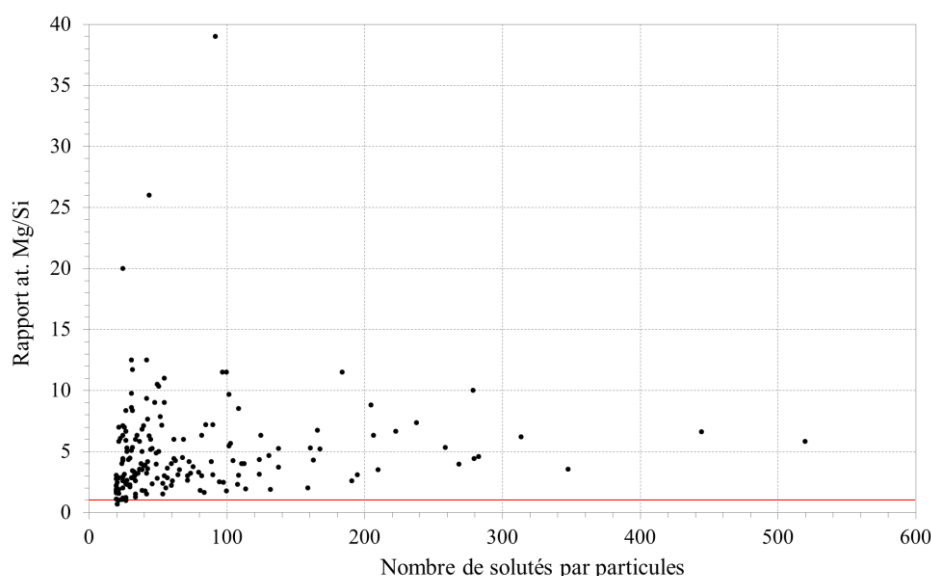


FIGURE 4.68 – Graphique présentant le rapport Mg/Si en fonction du nombre de solutés par particules détectées.

En résumé, ces rapports ne sont que des indications sur une tendance chimique. Nous pouvons simplement dire que chaque phase analysée présente à chaque fois du Mg et du Si avec Mg en élément majoritaire. Moins de la moitié présente du Cu et du Cr et ces éléments sont minoritaires. La densité des phases a été calculée suivant l'équation 4.28 avec, cette fois-ci, une efficacité de détecteur de 37% (LEAP 3000XHR), un nombre total d'atomes détectés de 4726622 et un nombre de phases de 184. La densité est estimée à $8,7.10^{23} / \text{m}^3$ alors qu'elle est de $2,4.10^{21} / \text{m}^3$ au MET. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'au MET ne sont observés que les précipités présentant une structure cristalline définie tandis qu'en SAT, des amas iso-structuraux et des précipités sont observés y compris les plus petits pouvant correspondre à des fluctuations de concentration, des résidus de phases β'' ou bien des zones GP non observables au MET. La densité mesurée en SAT est donc plus élevée que celle mesurée au MET.

Ces nouvelles particules n'existant pas à l'état non irradié, leur précipitation est certainement induite par irradiation. La précipitation induite par irradiation est probablement liée à des phénomènes d'accélération de la diffusion mais également à des phénomènes de ségrégation induite. Pour évaluer le phénomène de ségrégation, un joint de grains a été analysé chimiquement en EDS après irradiation. Les cartographies EDS des éléments Al, Mg, Si, Cu et Cr prises à un joint de grains sur la lame

irradiée aux ions W^{3+} sont présentées sur la Figure 4.69. On remarque que ce dernier est enrichi en Mg, Si et Cu. Ces éléments ont donc bien ségrégué vers les puits. On note également la présence d'une phase, entourée en rouge sur le joint de grains, au-dessus d'un dispersoïde contenant les éléments Mg, Si et Cu. La ségrégation du Cr au joint de grains n'est ici pas constatée.

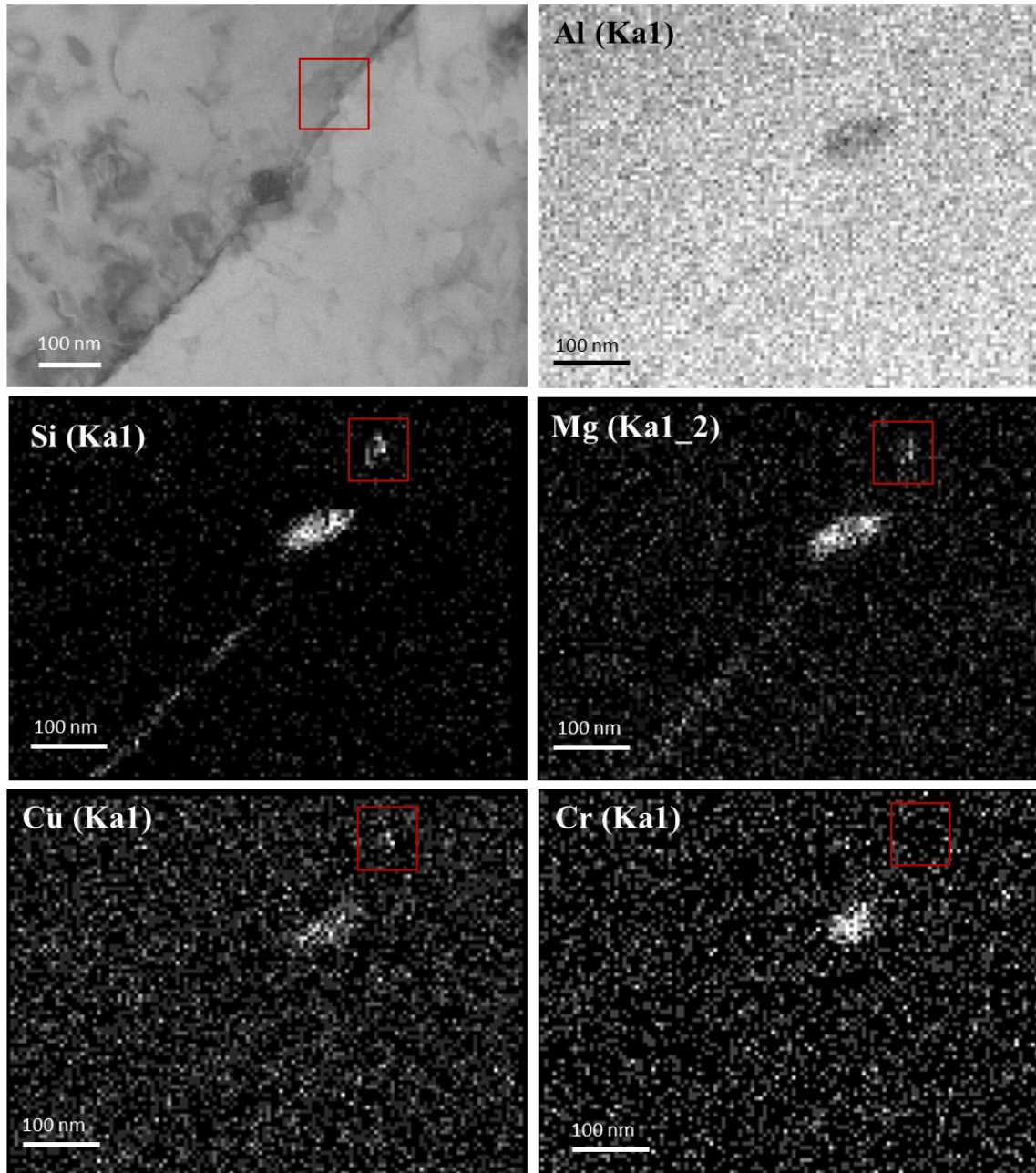


FIGURE 4.69 – Cartographies EDS d'un joint de grains de l'alliage 6061-T6 irradié aux ions W^{3+} (2MeV) à la dose de 165 dpa.

En résumé, de nouvelles phases apparaissent parallèlement à la dissolution des aiguilles durcissantes sous irradiation aux ions. Ces phases de structure cubique contiennent du Mg, du Si, de l'Al, du Cu et du Cr en proportion non définie. On retrouve également ces éléments au niveau des joints de grains. La ségrégation des éléments induite par irradiation pourrait être à l'origine de la précipitation induite de ces nouvelles phases.

4.4. Proposition d'un mécanisme d'évolution de l'alliage 6061 sous irradiation aux ions

Afin de comprendre les mécanismes à l'origine de la précipitation sous irradiation que nous avons observée, une étude *in-situ* a été réalisée. L'alliage irradié est un alliage non revenu, c'est à dire que les éléments Mg et Si sont initialement en solution solide et non sous forme d'aiguilles β'' . L'objectif de l'étude est d'irradier cette solution solide afin d'observer *in-situ* l'apparition de cette nouvelle phase et de mettre en avant ses caractéristiques. A l'issue de cette expérience, un premier mécanisme a pu être proposé.

4.4.1. Etude de la précipitation des nouveaux objets par irradiation *in-situ* aux ions

Les ions choisis pour l'irradiation sont les ions Au^{2+} d'énergie 4MeV. Les conditions d'irradiation sont présentées dans le chapitre 2. L'alliage choisi pour cette irradiation est à l'état non revenu (T4), aucune aiguille durcissante type β'' ou L n'est observée suivant l'axe [100]. De manière à suivre l'apparition de ces phases, la lame a été orientée suivant l'axe de zone [112] dans les conditions de champ sombre utilisées lors de l'observation des précédentes lames irradiées (Figure 4.70.b). La zone choisie pour l'irradiation est imagée en champ clair et en champ sombre respectivement sur la Figure 4.70.a. et la Figure 4.70.c. avant irradiation. Comme à l'état T6, aucune phase n'est observée dans ces conditions avant l'irradiation, seuls des dislocations et les dispersoïdes sont observés.

Jusqu'à une certaine dose aucune modification de contraste n'est constatée. A partir de la dose d'environ $2,1 \cdot 10^{15}$ ions/cm² (11 dpa, ~2 h d'irradiation), les précipités apparaissent. Rapidement, leur nombre augmente pendant l'irradiation. La Figure 4.70.d présente la zone à la fin de la première journée d'irradiation pour une dose atteinte de $5 \cdot 10^{15}$ ions/cm² soit 27 dpa. A la fin de cette irradiation le nombre total de phases apparues est de 550 ± 50 . Leur rayon équivalent moyen est de $4,2 \pm 0,5$ nm. Cette observation *in-situ* permet de conclure que ces particules ne sont pas issues d'une transformation du β'' , ni que leur précipitation est dépendante de la présence de phases β'' initialement.

La Figure 4.70.e. et la Figure 4.70.f. représentent la zone suivie lors de l'irradiation à un plus faible grandissement. Ces images en champ sombre montrent que les phases sont apparues uniquement dans la zone suivie sous le faisceau d'électrons et non ailleurs. La zone observée au MET a subi une irradiation double faisceau avec un faisceau d'ions Au^{2+} d'énergie 4MeV et un faisceau d'électrons d'énergie 200keV. Autour de la zone observée, la lame n'a été irradiée qu'aux ions. Dans la zone suivie, la quantité de lacunes produites à la fois par le faisceau d'ions et le faisceau d'électrons est plus importante qu'ailleurs. Cette plus forte quantité de lacunes semble avoir un impact sur la précipitation des nouvelles particules.

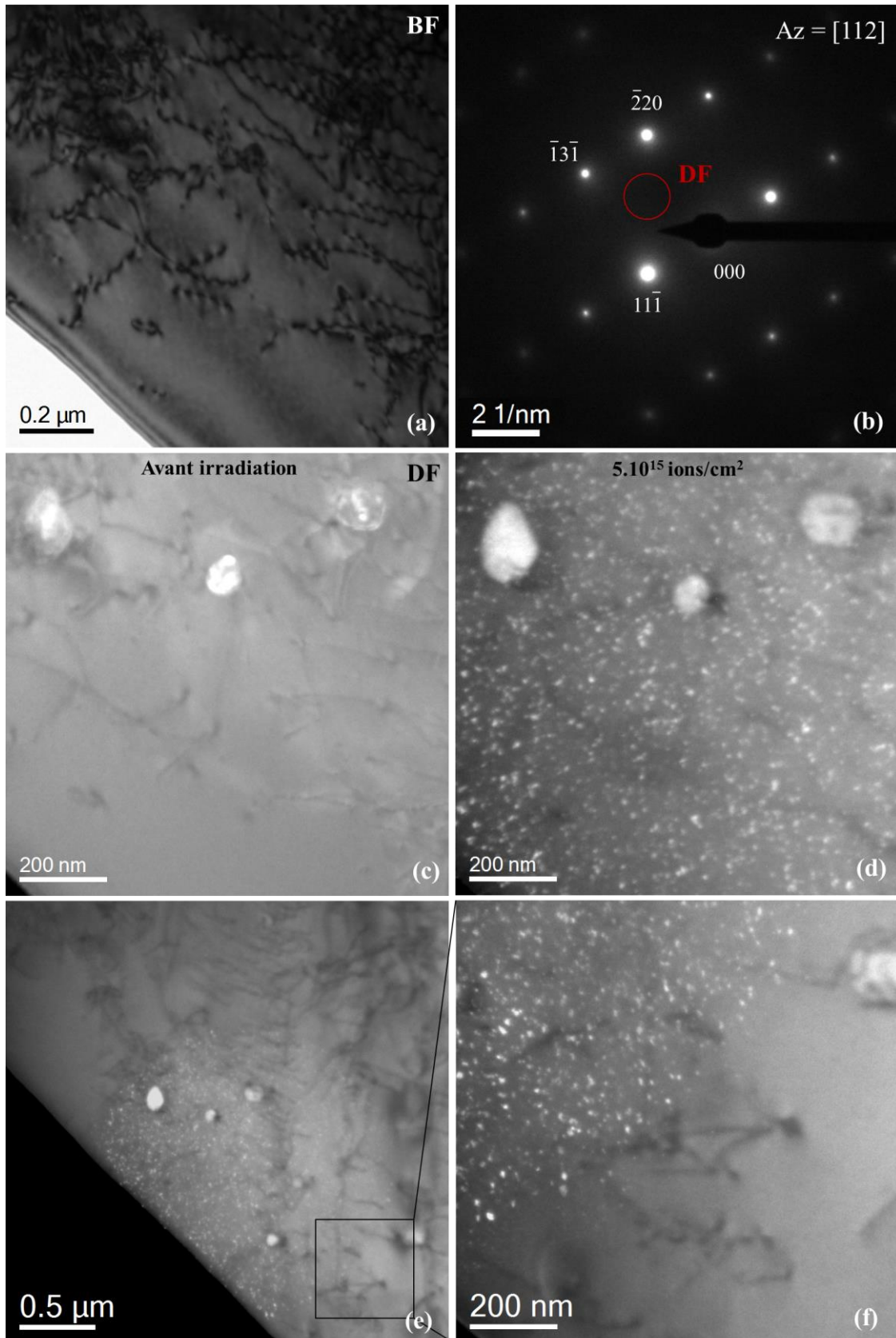


FIGURE 4.70 – Irradiation *in-situ* d'un alliage 6061 non revenu. (a) Image en champ clair de la zone irradiée. (b) Cliché de diffraction associé à la zone observée orientée suivant l'axe de zone [112]. (c) Image en champ sombre obtenue dans les conditions décrites sur l'image (b) avant irradiation. (d) Image en champ sombre après irradiation à la dose 5.10^{15} ions/cm². (e) Image en champ sombre de la zone suivie à plus faible grandissement. (f) Interface entre la zone suivie sous faisceau d'électrons et zone non suivie.

4.4.2. Cinétique de croissance des nouveaux précipités

La cinétique de précipitation de ces phases peut être établie en prenant des images de l'état de précipitation induit à différents temps d'irradiation. Le nombre de particules et la mesure de leur taille en fonction du temps d'irradiation sont présentés sur la Figure 4.71.a et la Figure 4.71.b. Les premiers précipités sont observés sur l'image en champ sombre après 117 min d'irradiation, soit pour une dose de $2,1.10^{15}$ ions/cm² (11 dpa). A partir de ce moment, le nombre de précipités, dans la surface analysée, augmente rapidement jusqu'à atteindre plus de 200 précipités en 10 min et plus de 500 en 40 min. Le nombre de précipités semble tendre vers une valeur seuil autour de 550 précipités (soit une densité de $3,8.10^{21}$ /m³).

Le rayon équivalent moyen des nouvelles phases semble évoluer linéairement en fonction du temps d'irradiation (et de la dose à flux constant). La droite tracée sur la Figure 4.71 b a pour équation : $r_{eq} = 2.10^{-16}.Dose + 3,29$ (soit $r_{eq\ NP} = 0,004.t_{irr} + 3,29$). Sa pente est très faible induisant une croissance de phases lente. L'intersection entre cette droite et l'axe des ordonnées pourrait correspondre à une valeur du rayon de germination, r_g , de ces précipités de 3,3 nm. Ce rayon est conséquent et ne peut être atteint grâce à la diffusion thermique à température ambiante hors irradiation. En effet, à température ambiante, hors irradiation, des précipités d'un rayon inférieur au nm sont créés en des temps longs [20,21]. La précipitation de ces nouveaux objets pourrait donc être liée à l'accélération de l'évolution de la solution solide induite par irradiation. Rappelons également qu'en SAT est détectée une densité plus importante de phases qu'au MET et seuls les précipités (présentant une structure cristalline définie) seraient observés au MET. Dans ce cas, le rayon de 3,3 nm pourrait correspondre au rayon à partir duquel les amas adoptent une structure cristalline et deviennent les précipités observés selon l'orientation [112].

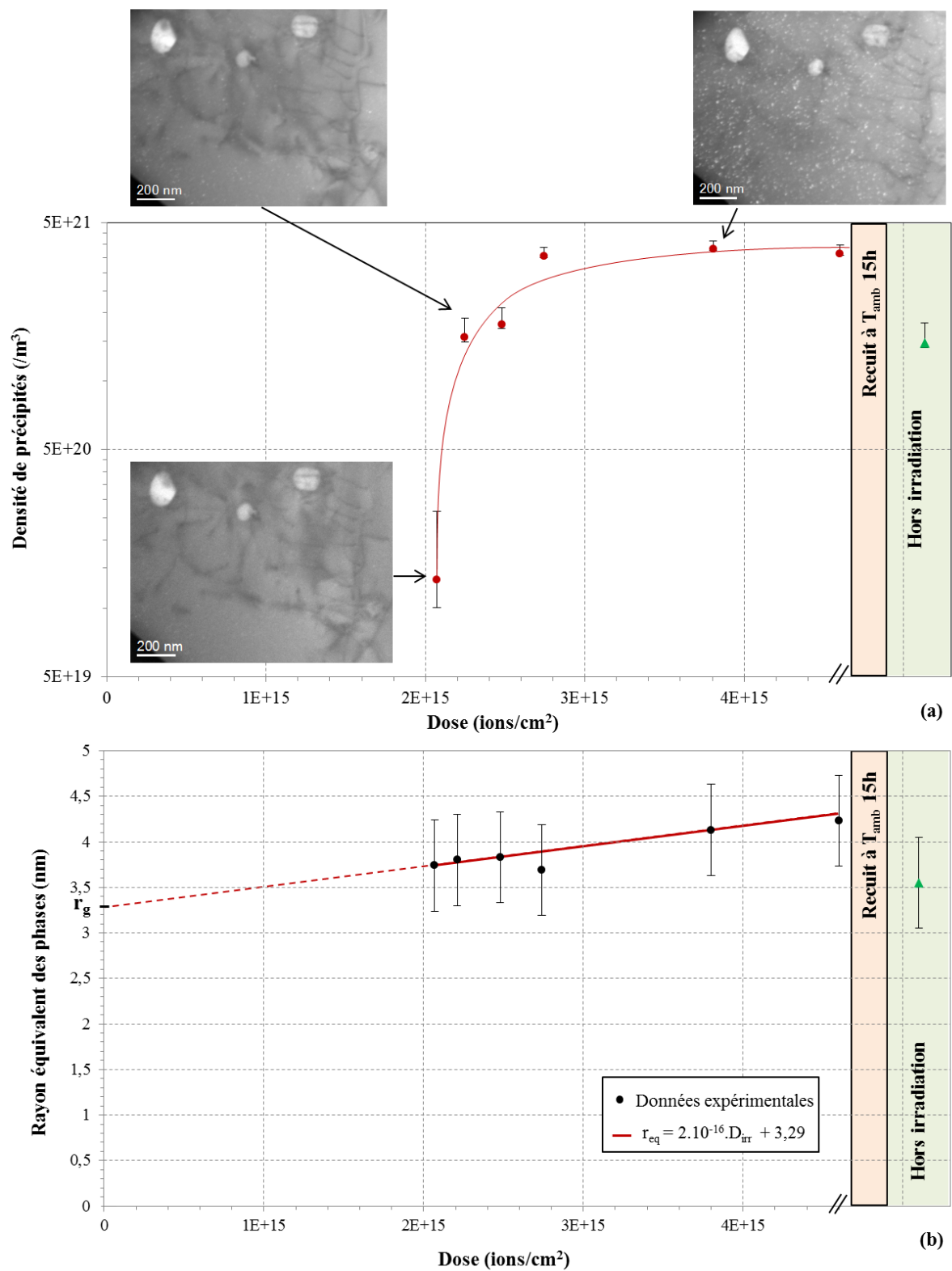


FIGURE 4.71 – Cinétique d'apparition des phases. (a) Densité de phases en fonction de la dose (Epaisseur de la zone de $109,5 \pm 0,3$ nm.). (b) Taille des phases en fonction de la dose (r_g , rayon de germination des phases).

4.4.3. Effet des puits de défauts

Afin d'évaluer l'effet de la densité de puits sur la précipitation induite, une irradiation aux ions Au^{2+} (4MeV) a été effectuée sur l'alliage 6061 non revenu. La zone d'irradiation a été choisie de sorte à ce qu'elle présente initialement une forte densité de dislocations. Le même flux a été appliqué et la même dose a été atteinte soit 5.10^{15} ions/cm². La lame a été observée dans les mêmes conditions de champ sombre que précédemment. Pendant toute la durée de l'irradiation aucun précipité n'est apparu. La Figure 4.72.a. et la Figure 4.72.b. montrent la zone suivie après l'irradiation en champ clair et champ sombre respectivement. La densité de dislocations n'a pas évolué et aucune phase n'est observée. Ceci suggère que la densité de dislocations empêche la formation de précipités. Le résultat est à mettre en regard du phénomène de ségrégation précédemment observé. On peut, par exemple, imaginer qu'un élément ségrège préférentiellement vers les dislocations et n'est plus disponible pour permettre la formation de nouvelles phases. Il semble également vraisemblable que les lacunes en sursaturation soient absorbées par les dislocations. Elles ne seraient alors plus disponibles pour former et stabiliser les particules selon une certaine structure et suivant une certaine orientation.

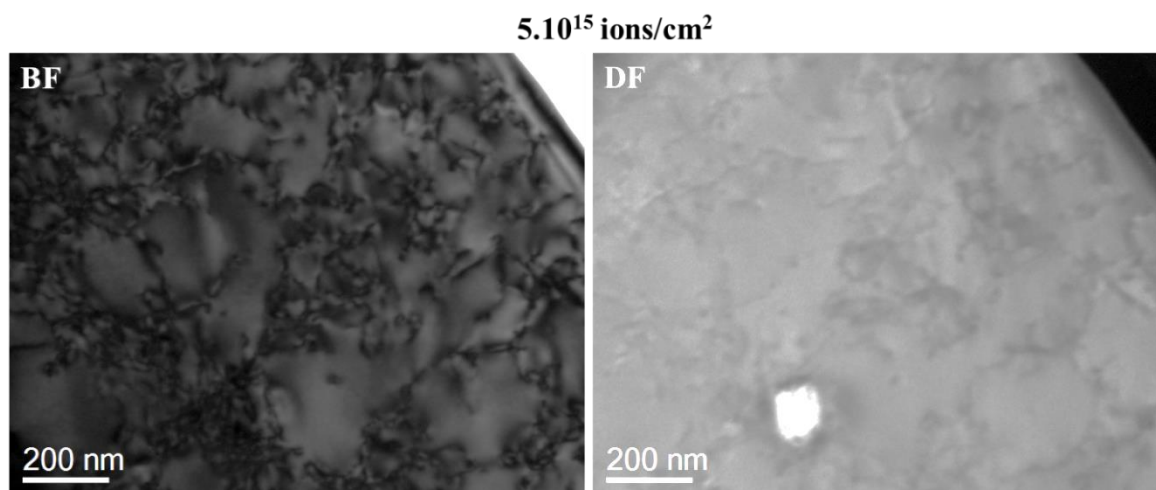


FIGURE 4.72 – Observation de la précipitation de phases dans une zone à forte densité de dislocations.

4.4.4. Comportement des nouveaux précipités durant une maturation à température ambiante

A la suite de l'irradiation *in-situ* jusqu'à la dose de 5.10^{15} ions/cm² (27 dpa), une maturation à température ambiante d'une durée de 15 h a été effectuée. La lame a ensuite été observée dans les mêmes conditions de champ sombre que lors de l'irradiation *in-situ*. L'analyse de l'image en champ sombre de la Figure 4.73.b montre une baisse significative du nombre de précipités après maturation. Les précipités au nombre d'environ 550 avant maturation passent à 220 après maturation (densité référencée sur la Figure 4.71.a). Cette diminution de plus de la moitié du nombre de précipités peut être attribuée à la dissolution, car on ne voit pas d'augmentation de leur taille moyenne. Ces particules

seraient donc métastables puisqu'un recuit thermique à température ambiante suffit à les déstabiliser. Notons également la diminution du rayon moyen des précipités après la maturation. Ce dernier étant de 4,2 nm avant maturation n'est plus qu'à 3,6 nm après (référéncé sur la Figure 4.71.b). La métastabilité des phases appuie l'hypothèse de précipitation d'hors équilibre induite par irradiation.

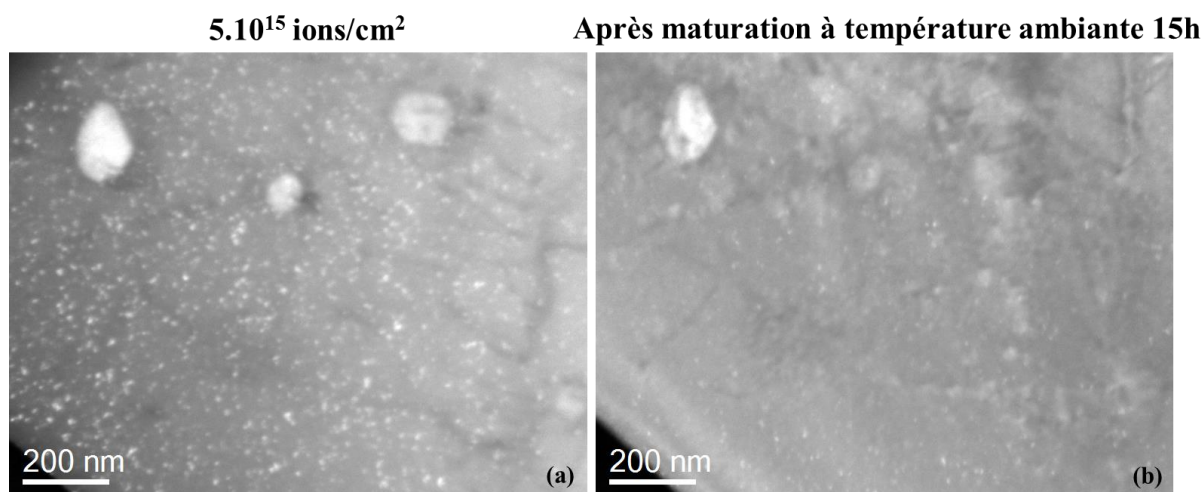


FIGURE 4.73 – Observation des phases (a) après le premier jour d'irradiation, avant maturation et (b) après maturation à température ambiante pendant 15h.

Les histogrammes de distribution de rayons équivalents des précipités, avant et après maturation à température ambiante, sont présentés sur la Figure 4.74. Avant maturation, soit à l'arrêt de l'irradiation, le maximum de la distribution se situe à 4,4 nm et la distribution est centrée sur cette valeur. Après maturation, la distribution de rayons équivalents s'est déplacée vers les plus faibles valeurs. La distribution est centrée autour de la valeur de 3,6 nm. La densité des petits précipités n'a quasiment pas évolué et leur rayon n'a pas augmenté. Il semble donc que les petits précipités soient stables à température ambiante ce qui n'est pas le cas des gros précipités dont une maturation à température ambiante suffit à les dissoudre. On peut penser que les solutés émis par les précipités sont remis en solution mais ne re-précipitent pas ou peu à cette température en l'absence d'irradiation. Une autre explication possible à cette évolution de la distribution est que les petits précipités après maturation sont les anciens gros précipités qui ont diminué de taille.

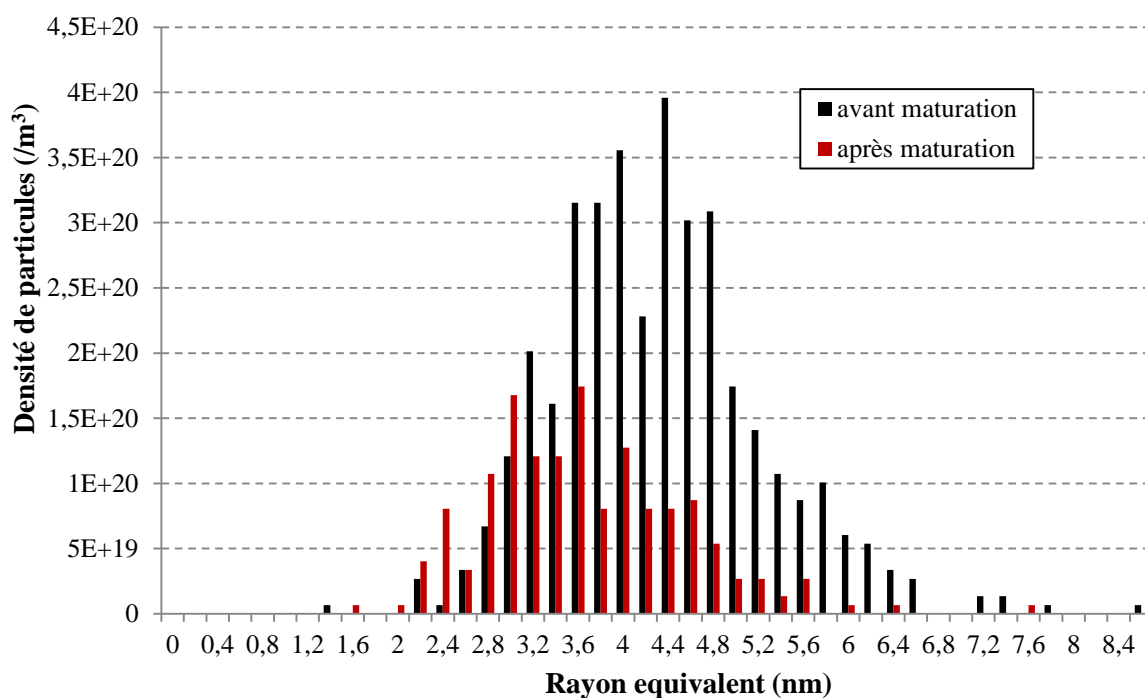


FIGURE 4.74 – Histogramme de distribution de rayons équivalents avant et après la maturation à température ambiante.

4.4.5. Proposition de mécanisme

Compte tenu des résultats obtenus au cours de l'étude *in-situ*, un mécanisme, en première proposition, peut être avancé. Dans un premier temps, on peut imaginer que sous l'effet des chocs balistiques induits par les ions incidents, les atomes constituant les particules β'' et L, situés proche de l'interface, sont éjectés de leur site cristallin et se repositionnent dans la matrice environnante. Ce procédé conduirait à la dissolution des particules même si l'on peut aussi imaginer que les éléments Mg et Si remis en solution peuvent aussi assurer la croissance accélérée sous irradiation d'une partie des particules β'' et L (pour preuve, les particules L ont une taille supérieure après irradiation) jusqu'à ce que ces particules se dissolvent, puisqu'elles sont thermodynamiquement instables passé une certaine taille. Sous l'effet d'une forte force motrice de précipitation, et également d'une accélération de la diffusion due à la grande quantité de lacunes et d'interstitiels créés par les cascades dans la matrice, on peut penser que les éléments Mg et Si remis en solution re-précipitent à nouveau sous forme d'amas. De plus, nous avons vu qu'une ségrégation des éléments Mg, Si et Cu existait aux joints de grains, très probablement due à la forte attraction existant entre ces éléments et les lacunes. Rappelons également que ces particules ne sont observées que dans la zone suivie sous faisceau d'électrons et présentant une plus forte concentration en lacunes. Celles-ci ont donc un rôle important à jouer dans la formation de ces objets. On peut penser que ces nouveaux précipités Mg-Si puissent constituer des puits et que les défauts ponctuels affluent également vers eux. On peut dès lors penser que, par effet d'entraînement, des éléments comme le Si, possédant une forte affinité avec les lacunes

[22,23], mais également le Cu et le Cr s'acheminent en quantité significative vers les amas et y condensent. On peut également imaginer que les éléments Mg, Si, Cu et Cr soient stabilisés sous forme d'interstitiels qui migrent vers les puits. A l'image des séquences de précipitation Q' (Chapitre bibliographique) où une simple surconcentration en Cu induit une modification de la séquence de précipitation classique, une concentration plus importante en Cu et Cr, ne permettrait pas aux amas d'évoluer vers la séquence de précipitation β classique mais induirait une bifurcation vers une nouvelle séquence de précipitation. Ainsi, se formerait cette nouvelle phase, de symétrie cubique et de composition Mg, Si, Cu et Cr. Si la provenance des éléments Mg, Si et Cu semble évidente, puisque ces éléments composaient initialement les phases β'' et L, l'origine du Cr est plus complexe. Nous avons vu au chapitre 3, que le Cr est initialement contenu dans les dispersoïdes. Nous avons également démontré que, sous l'effet d'une démixtion et accéléré par l'irradiation, le Cr ségrégait vers l'interface dispersoïde/matrice, conférant à ce dernier une structure de type cœur/coquille. On peut imaginer, que la dissolution partielle des dispersoïdes est due à l'éjection majoritaire des atomes de Cr au vu de leur positionnement préférentiel proche de l'interface. Les autres éléments, confinés dans la particule, échappent aux effets d'irradiation et se retrouvent en moindre quantité éjectés dans la matrice. Comme proposé, une fois dans la matrice, le Cr pourrait subir des effets d'entraînement par les lacunes et se diriger vers les nouveaux précipités, expliquant ainsi la venue des atomes de Cr dans la précipitation (Mg, Si, Cu). Le mécanisme proposé dans ce paragraphe est schématisé sur la Figure 4.75.a, la Figure 4.75.b et la Figure 4.75.c.

La présence de Cr dans les nouvelles particules pourrait également s'expliquer par une modification des chemins cinétiques sous irradiation. Par ce phénomène, l'irradiation amènerait le Cr, atome de taille importante difficile à mettre en mouvement, à bouger plus facilement et à se retrouver dans les nouveaux précipités. Ceci pourrait également expliquer leur rapport Mg/Si de 5. En effet, dans les précipités créés par la diffusion thermique hors irradiation, le rapport Mg/Si est autour de 1. Une modification des chemins cinétiques sous irradiation pourrait amener le Mg à bouger plus facilement que le Si et ainsi lui permettre de précipiter en plus grande quantité que le Si dans les nouvelles phases. Ainsi, ces changements de chemins cinétiques associés aux effets d'entraînement pourraient être responsables de la précipitation des nouvelles phases.

La cinétique de croissance des particules se manifeste par une densité de particules qui sature rapidement alors que leur taille continue d'augmenter mais à très faible vitesse. Cette cinétique semble pourtant pouvoir s'expliquer en accord avec les mécanismes proposés aux paragraphes précédents. En effet, un mûrissement d'Ostwald classique ne permet pas d'expliquer l'allure des courbes de densité et de croissance des particules. L'analyse de ces courbes donne plutôt le sentiment que les particules n'échangent pas d'éléments entre elles, puisque la densité reste constante alors que le rayon des particules croît. Les particules donnent alors l'impression de croître à partir de solutés de la matrice.

La croissance des particules serait ainsi contrôlée, en partie, par les effets d'entraînement transportant certains solutés depuis la matrice vers les particules. Le fait que ces particules sont exclusivement stabilisées par l'irradiation en constitue une preuve.

De plus, le caractère métastable de ces particules nous permet de comprendre l'évolution du rayon au cours de l'irradiation. Nous avons vu qu'en l'absence d'irradiation, ces particules commencent à se dissoudre. On peut, de fait imaginer que dès température ambiante, les solutés se redissolvent dans la matrice. Ainsi, au cours de l'irradiation à température ambiante, une compétition à l'interface entre saut thermique (dissolvant la particule) et arrivée des atomes par effet d'entraînement (assurant la croissance de la particule) doit exister, permettant alors de comprendre la faible cinétique de croissance observée à densité constante. Cette compétition est schématisée sur la Figure 4.75.d.

Enfin, la comparaison de la cinétique de l'apparition des phases entre l'état T6 (contenant initialement les aiguilles β'') et l'état T4 (où les éléments Mg, Si et Cu sont en solution solide) montre que les nouvelles phases apparaissent plus rapidement dans l'état T4 que dans l'état T6. En effet, les nano-phases apparues ont un rayon équivalent moyen de 3,8 nm. Si l'on place cette valeur sur le graphique de la Figure 4.71.b, elle devrait se situer à la dose d'environ $2,6 \cdot 10^{15}$ ions/cm² (soit 14 dpa). Or la dose atteinte par l'irradiation aux ions W³⁺ (165 dpa) est bien supérieure. De plus, la densité des nano-phases apparues dans le cas de l'irradiation *ex-situ* est de $(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{21}$ /m³ ce qui suit la cinétique définie lors de l'irradiation *in-situ* aux ions Au²⁺ au même flux. On peut expliquer le retard présenté par l'état T6 en invoquant simplement le temps nécessaire à la dissolution des aiguilles afin que le Mg, le Si et le Cu puissent être à nouveau disponibles pour former les particules Mg, Si, Cu et Cr.

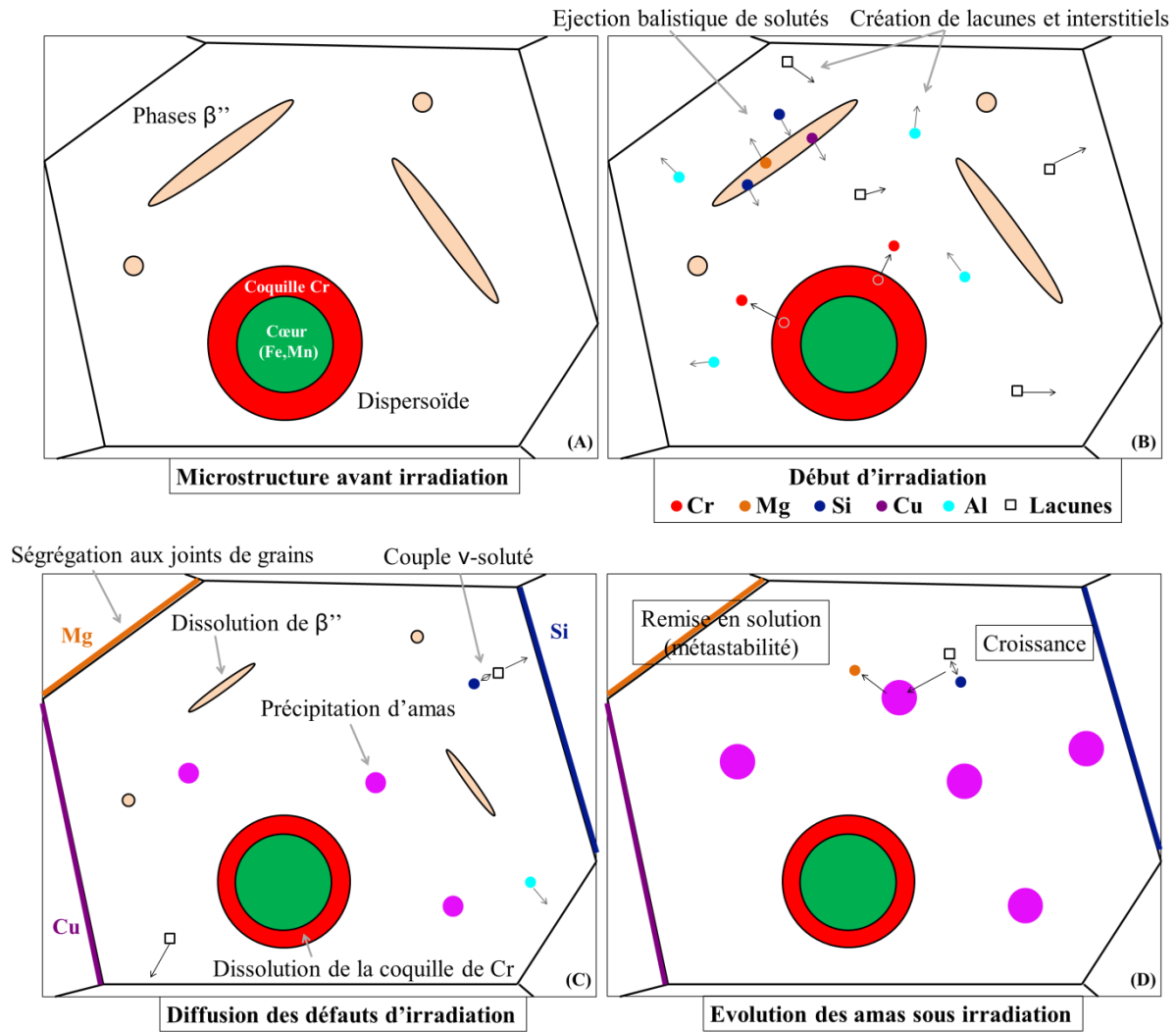


FIGURE 4.75 – Schéma du mécanisme proposé dans cette section illustrant l'évolution de l'alliage 6061-T6 sous irradiation aux ions.

L'apparition de ces nouvelles phases sous irradiation peut être intéressante puisque, stabilisées par l'irradiation, elles peuvent durcir un matériau sollicité sous irradiation et ainsi compenser la perte de limite d'élasticité engendrée par la dissolution des phases β'' . Une dernière étude nous a permis d'évaluer le durcissement induit par l'apparition de ces nouvelles particules.

4.4.6. Impact de la précipitation de ces nouveaux précipités sur le durcissement de l'alliage

Des essais de nano-dureté ont été effectués sur les lames minces d'alliage avant et après irradiation aux ions W^{3+} à la dose de 165 dpa. Le graphique représentant la dureté en fonction de la profondeur d'indentation est présenté sur la Figure 4.76. Chaque point représente une moyenne de 10 indentations. Les précipités ont été observés sur une épaisseur de lame d'environ 150 nm. Les deux

premiers points de la courbe sont à considérer. Ces derniers montrent qu'après irradiation aux ions, la dureté de la lame est multipliée par 2 par rapport à celle avant irradiation. Ceci rejoint les résultats de dureté obtenus par Ueyama et al. [24]. La dissolution des aiguilles durcissantes au profit de la précipitation de nouvelles phases plus petites que les β'' sous irradiation peuvent être à l'origine d'une augmentation de la dureté au même titre que les défauts d'irradiation créés. En effet, les cavités et les boucles de dislocation créées lors de l'irradiation aux ions participent également au durcissement de l'alliage.

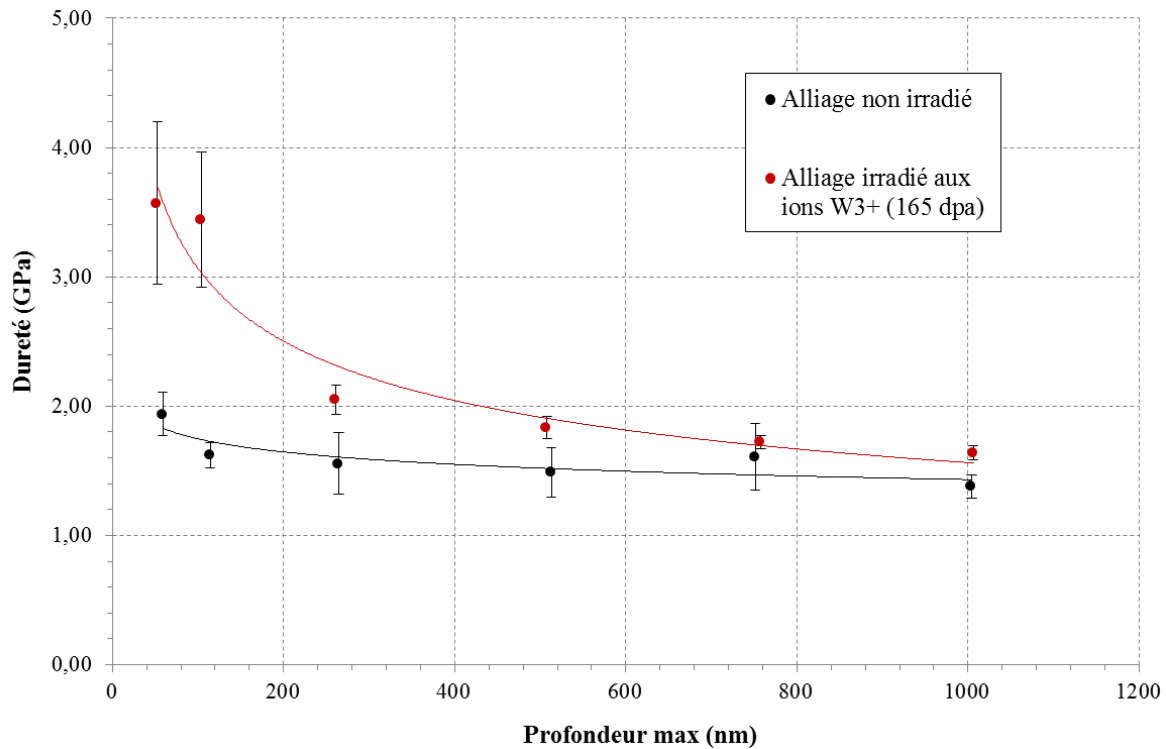


FIGURE 4.76 – Graphique représentant la dureté en fonction de la profondeur d'indentation.

En résumé, l'irradiation *in-situ* aux ions de l'alliage à l'état non revenu a permis de mettre en évidence une cinétique de croissance de ces nouveaux précipités d'hors équilibre. A la suite des différentes observations lors de l'irradiation et après maturation à température ambiante, un mécanisme d'évolution de l'alliage 6061 à l'état T6 est proposé. Ce dernier se base sur les phénomènes de modification de chemins cinétiques et d'entraînement par les lacunes. Ces dernières semblent, en effet, tenir un rôle important dans leur précipitation. La précipitation de nouveaux objets plus petits que les phases β'' et plus nombreux joue certainement un rôle sur l'augmentation de la dureté du matériau irradié aux ions.

4.5. Conclusions du chapitre 4

La microscopie conventionnelle et la microscopie en haute résolution ont tout d'abord permis de mettre en évidence deux types de nano-phases parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice : les phases β'' , majoritaires, sous forme d'aiguilles semi-cohérentes avec la matrice de structure monoclinique, et les phases appelées L, minoritaires, sous forme de fines plaquettes dont la structure semble s'approcher du monoclinique. La chimie de ces phases a été étudiée grâce à la sonde atomique tomographique, mieux adaptée à l'analyse de ces très fines phases que l'EFTEM. Ces phases contiennent sans exception du Mg, du Si, du Cu et très certainement de l'Al avec un rapport atomique Mg/Si s'approchant de 2. La stabilité de ces phases a été investiguée lors d'un recuit et sous irradiation. A la fois lors du recuit et lors des irradiations aux ions, les nano-phases durcissantes se dissolvent. Dans le premier cas, leur dissolution se fait au profit de l'apparition de phases plus grossières type β' . Lors des irradiations aux ions à forte dose (165 dpa), la dissolution totale des aiguilles est observée parallèlement à la précipitation de nouvelles phases. Ces dernières semblent être de structure cubique et contiennent Mg, Si, Al, Cu ainsi que du Cr provenant certainement de la dissolution partielle des dispersoïdes. Une irradiation *in-situ* réalisée sur la plateforme JANNuS Orsay a permis d'étudier la cinétique de précipitation des nouvelles phases dans un alliage non revenu (ne présentant pas les aiguilles durcissantes initialement). Lorsque l'irradiation s'arrête (lors d'une maturation à température ambiante), une partie des phases se dissout. Cette précipitation d'objets, semble-t-il métastables, est caractéristique d'un système forcé par irradiation. Un mécanisme d'évolution du système a alors été proposé. La précipitation des nouveaux objets pourrait être liée aux phénomènes d'entraînement par les lacunes et de modifications des chemins cinétiques.

4.6. Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] M. Torsæter, F. J. H. Ehlers, C. D. Marioara, S. J. Andersen, and R. Holmestad, "Applying precipitate-host lattice coherency for compositional determination of precipitates in Al-Mg-Si-Cu alloys," *Philos. Mag.*, vol. 92, no. 31, pp. 3833–3856, 2012.
- [2] C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Røyset, O. Reiso, S. Gulbrandsen-Dahl, T. Nicolaisen, I. Opheim, J. F. Helgaker, and R. Holmestad, "Improving Thermal Stability in Cu-Containing Al-Mg-Si Alloys by Precipitate Optimization," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45A, pp. 2938–2949, 2014.
- [3] J. Douin, P. Donnadieu, T. Epicier, G. . Dirras, A. Proult, and J. . Silvain, "Stress field around precipitates: direct measurement and relation with the behavior of dislocations," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 319–321, pp. 270–273, Dec. 2001.
- [4] W. F. Miao and D. E. Laughlin, "Effects of Cu content and preaging on precipitation characteristics in aluminum alloy 6022," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31, no. 2, pp. 361–371, Feb. 2000.
- [5] G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop, and M. J. Couper, "The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 11, pp. 3893–3904, Jul. 1998.
- [6] S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C. Trøholt, U. Tundal, and O. Reiso, "The crystal structure of the β'' phase in Al-Mg-Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 9, pp. 3283–3298, May 1998.

- [7] W. Yang, M. Wang, R. Zhang, Q. Zhang, and X. Sheng, "The diffraction patterns from β'' precipitates in 12 orientations in Al–Mg–Si alloy," *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 9, pp. 705–708, May 2010.
- [8] M. Torsæter, W. Lefebvre, C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. C. Walmsley, and R. Holmestad, "Study of intergrown L and Q' precipitates in Al–Mg–Si–Cu alloys," *Scr. Mater.*, vol. 64, pp. 817–820, 2011.
- [9] C. D. Marioara, S. J. Andersen, T. N. Stene, H. Hasting, J. Walmsley, A. T. J. Van Helvoort, and R. Holmestad, "The effect of Cu on precipitation in Al–Mg–Si alloys," *Philos. Mag.*, vol. 87, no. 23, pp. 3385–3413, Jun. 2007.
- [10] H. S. Hasting, A. G. Frøseth, S. J. Andersen, R. Vissers, J. C. Walmsley, C. D. Marioara, F. Danoix, W. Lefebvre, and R. Holmestad, "Composition of β'' precipitates in Al–Mg–Si alloys by atom probe tomography and first principles calculations," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 123527 1–9, 2009.
- [11] K. Li, A. Béché, M. Song, G. Sha, X. Lu, K. Zhang, Y. Du, S. P. Ringer, and D. Schryvers, "Atomistic structure of Cu-containing β'' precipitates in an Al–Mg–Si–Cu alloy," *Scr. Mater.*, vol. 75, no. 0, pp. 86–89, Mar. 2014.
- [12] F. De Geuser, "Interprétation et traitement des données de sonde atomique tomographique : application à la précipitation dans les Al–Mg–Si," Thèse de doctorat, 2005.
- [13] P. M. Derlet, S. J. Andersen, C. D. Marioara, and A. Frøseth, "A first-principles study of the β'' -phase in Al–Mg–Si alloys," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 15, pp. 4011–4024, 2012.
- [14] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer Verlag New York. 2012.
- [15] N. Maruyama, R. Uemori, N. Hashimoto, M. Saga, and M. Kikuchi, "Effect of silicon addition on the composition and structure of fine-scale precipitates in Al–Mg–Si alloys," *Scr. Mater.*, vol. 36, no. 1, pp. 89–93, Jan. 1997.
- [16] M. K. Miller and R. G. Forbes, "Chapitre 7 : Data Analysis," in *Atom-Probe Tomography : The Local Electrode Atom Probe*, Springer-Verlag New York Inc, 2014, pp. 303–345.
- [17] C.-S. Tsao, C.-Y. Chen, U.-S. Jeng, and T.-Y. Kuo, "Precipitation kinetics and transformation of metastable phases in Al–Mg–Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 17, pp. 4621–4631, Oct. 2006.
- [18] R. Vissers, M. A. van Huis, J. Jansen, H. W. Zandbergen, C. D. Marioara, and S. J. Andersen, "The crystal structure of the β' phase in Al–Mg–Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 11, pp. 3815–3823, Jun. 2007.
- [19] C. D. Marioara, H. Nordmark, S. J. Andersen, and R. Holmestad, "Post- β'' phases and their influence on microstructure and hardness in 6xxx Al–Mg–Si alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 471–478, Jan. 2006.
- [20] M. Murayama and K. Hono, "Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 47, no. 5, pp. 1537–1548, Mar. 1999.
- [21] S. Esmaili, D. J. Lloyd, and W. J. Poole, "Effect of natural aging on the resistivity evolution during artificial aging of the aluminum alloy AA6111," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 5, pp. 575–577, Feb. 2005.
- [22] B. Jahnke and K. Ehrlich, "Void formation in an Al–Mg–Si alloy under different precipitation conditions after irradiation with 100 keV Al ions," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 4, pp. 831–838, Apr. 1980.
- [23] A. Jostsons, E. L. Long, J. O. Stiegler, K. Farrell, and D. N. Braksi, *OENL-TM-394*, 1971.
- [24] D. Ueyama, Y. Saitoh, N. Ishikawa, T. Ohmura, S. Semboshi, F. Hori, and A. Iwase, "Hardness modification of Al–Mg–Si alloy by using energetic ion beam irradiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 351, no. 0, pp. 1–5, May 2015.

Chapitre 5.

Comportement de l'alliage 6061-T6 sous irradiation aux neutrons

Les nano-phases type β'' et les dispersoïdes ont été caractérisés avant et après irradiations aux électrons et aux ions dans les chapitres précédents. Ces irradiations ont mis en évidence une organisation cœur/coquille des dispersoïdes qui s'accélère sous irradiation et la dissolution des nano-phases β'' au profit de l'apparition de nouveaux précipités après irradiation aux ions. Qu'en est-il en condition réacteur ? Le dernier chapitre de ce manuscrit propose d'étudier ces différents précipités après irradiation aux neutrons à faibles doses (3, 8 et 12 dpa). La première partie de ce chapitre discute le comportement des dispersoïdes sous irradiation aux neutrons. La seconde partie étudie et discute les évolutions de distribution de taille, de densité et de structure des nano-phases type β'' caractérisées au MET.

5.1.	Comportement des dispersoïdes sous irradiation aux neutrons	144
5.2.	Comportement des nano-phases β'' sous irradiation aux neutrons	146
5.2.1.	Evolution de la dispersion et de la taille des phases sous irradiation aux neutrons.....	146
5.2.2.	Evolution de la structure des phases sous irradiation aux neutrons	152
5.3.	Autres évolutions microstructurales observées en DNPA	154
5.4.	Conclusions du chapitre 5.....	157
5.5.	Références bibliographiques du chapitre 5.....	158

5.1. Comportement des dispersoïdes sous irradiation aux neutrons

Le chapitre 3 a permis de mettre en évidence l'impact des irradiations aux électrons et aux ions sur les dispersoïdes. Cette étude montre d'une part la dissolution partielle des dispersoïdes après irradiation aux ions et d'autre part une accélération par irradiation de la mise en cœur/coquille des éléments Cr, Fe et Mn au sein des dispersoïdes. Si l'interface entre le cœur et la coquille est nette après irradiation aux électrons, elle est plus diffuse après irradiation aux ions, en raison de la composante balistique plus importante comparée à celle aux électrons.

La Figure 5.77 présente une image en champ clair de dispersoïdes après irradiation aux neutrons à la dose de 3 dpa (échantillon nommé Y85 dans le chapitre 2). Ces derniers n'ont visiblement pas fait l'objet d'une dissolution massive sous irradiation. De plus, une analyse en DNPA de deux échantillons irradiés aux doses de 8 et 12 dpa (échantillons Y64 et Y49), montre un signal important à petits vecteurs de diffusion q correspondant à la présence de grosses particules intermétalliques telles que les dispersoïdes, mais aussi les phases plus grossières contenant du Fe (entouré sur la Figure 5.78). Cette contribution ne varie pas avec la dose d'irradiation. Les dispersoïdes sont donc toujours présents et semblent stables après irradiation aux neutrons.

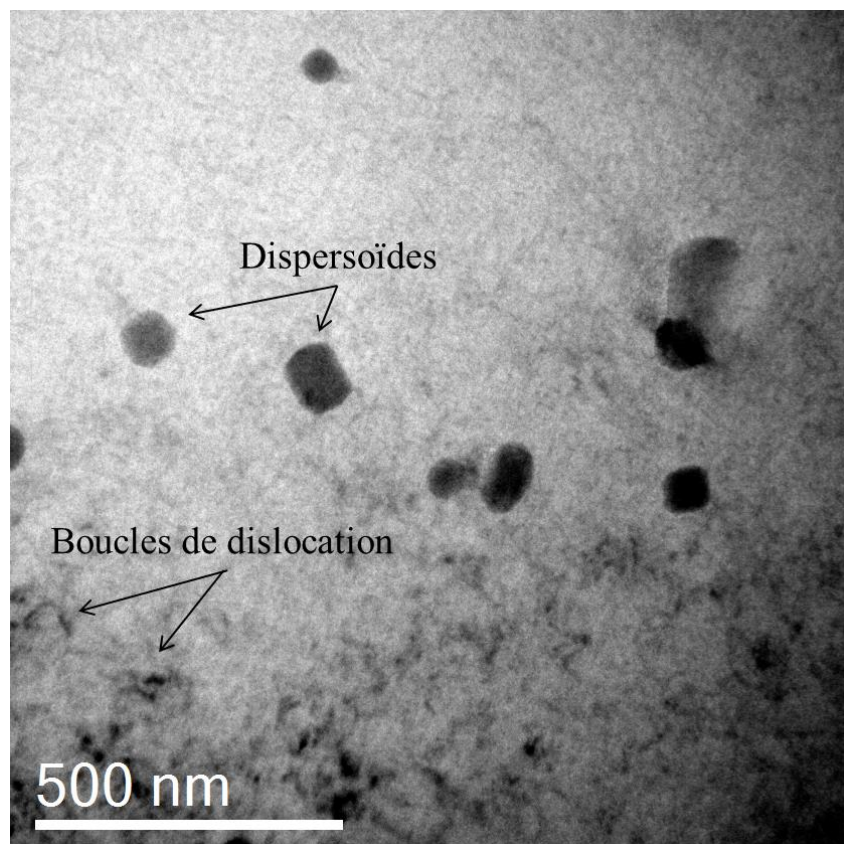
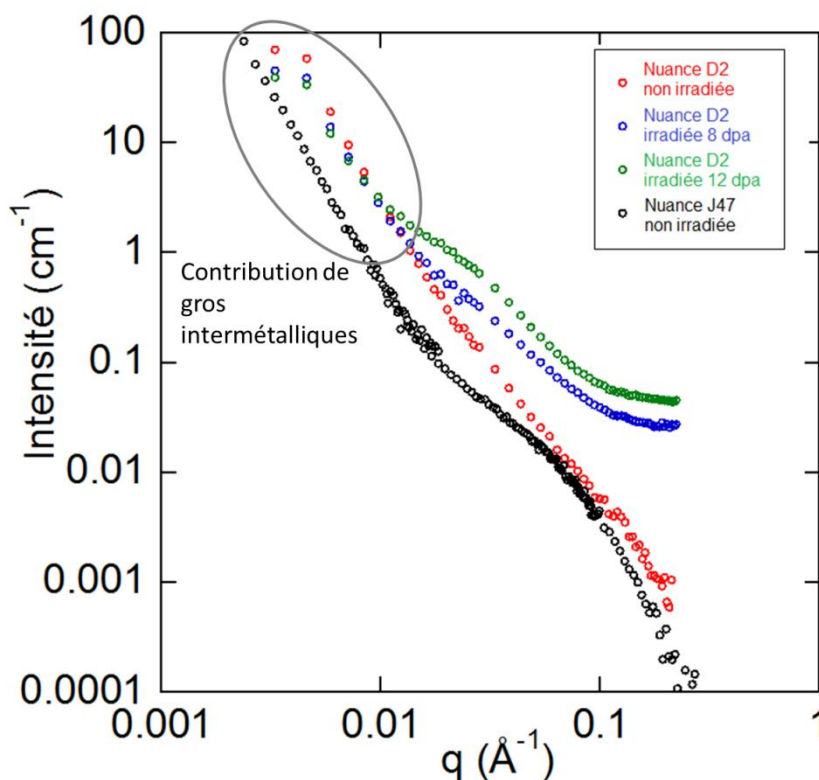


FIGURE 5.77 – Image en champ clair de dispersoïdes après irradiation aux neutrons à la dose de 3 dpa (Y85).

Les irradiations aux ions, électrons et neutrons présentent un certain nombre de différences comme la profondeur de pénétration des particules, le spectre énergétique des particules ou encore le taux de dommage, plus élevé après irradiation aux ions et électrons qu'après irradiation aux neutrons [1]. Ce dernier est en effet, de l'ordre de 10^{-3} dpa/s pour les ions et électrons tandis qu'il se situe plutôt autour de 10^{-7} dpa/s pour les irradiations aux neutrons dans l'aluminium [2]. L'irradiation aux ions présente un taux de dommage élevé et une distance de relocalisation des atomes élevée due aux cascades de déplacements d'atomes. Nous avons vu que dans ce cas, les dispersoïdes sont partiellement dissous mais la structure cœur/coquille est toujours observée malgré une interface diffuse entre le cœur et la coquille. L'irradiation aux électrons présente un taux de dommage élevé mais une distance de relocalisation des atomes faible. Nous avons vu que dans ce cas, les dispersoïdes ne sont pas dissous et présentent une structure cœur/coquille complète. Dans tous ces cas, la mobilité par diffusion thermique l'emporte sur l'éjection balistique. L'irradiation aux neutrons présente un taux de dommage plus faible et une distance de relocalisation élevée due aux cascades. On peut donc s'attendre à ce que la mobilité par diffusion thermique l'emporte sur l'éjection balistique comme c'est le cas pour les autres types d'irradiation. Néanmoins, la fréquence de collision plus faible confère plus de temps au système pour se restaurer. Il est donc probable que le dispersoïde ne soit pas dissous par l'irradiation aux neutrons.

La chimie des dispersoïdes n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie après irradiation aux neutrons. Néanmoins, on peut s'attendre à observer des dispersoïdes organisés en cœur/coquille, puisque cette structure est observée dans le cas des irradiations aux ions et électrons. Il est important de noter que l'alliage irradié aux neutrons (nuance D2) présente 0,01 wt% de moins de Cr et 0,22 wt% de plus de Fe que la nuance J47 irradiée aux ions et électrons. Ceci peut avoir un impact sur les proportions en éléments au sein des dispersoïdes et donc sur les structures cœur/coquille envisagées. De plus, les analyses DNPA montrent que la nuance D2 présente une diffusion plus importante aux petits vecteurs de diffusion q (entouré sur la Figure 5.78). Ceci suggère une plus forte contribution des intermétalliques. Il est probable que la fraction volumique d'intermétalliques dans la nuance D2 soit plus grande que celle dans la nuance J47.

FIGURE 5.78 – Courbe $I=f(q)$, signal brut normalisé.

5.2. Comportement des nano-phases β'' sous irradiation aux neutrons

5.2.1. Evolution de la dispersion et de la taille des phases sous irradiation aux neutrons

La taille et la densité des nano-phases ont été déterminées au MET sur deux échantillons irradiés à deux doses différentes. Leur observation au MET a été effectuée en champ sombre suivant l'axe de zone [100] comme présenté dans le chapitre précédent.

Echantillon Y85 irradié à la dose de 3 dpa ($20,9 \cdot 10^{20} \text{ n}_r/\text{cm}^2$)

La Figure 5.79.a et la Figure 5.79.b présentent respectivement une image en champ clair et en champ sombre d'une zone de l'échantillon Y85 irradié à la dose de 3 dpa suivant l'axe de zone [100]. Les boucles de dislocation observées sur l'image en champ clair rendent difficile l'observation des nano-phases. On ne peut les distinguer précisément ni même différencier les β'' des possibles phases L. Aucune distinction entre β'' et L ne sera donc faite dans la suite de cette étude. L'image en champ sombre montre les nano-phases suivant les trois directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice. Les histogrammes de distribution de rayons équivalents et de longueurs, avant et après irradiation, sont présentés sur la Figure 5.79.c et la Figure 5.79.d. Le rayon équivalent moyen mesuré est de $1,7 \pm 0,5 \text{ nm}$ et la longueur

moyenne est de $23,3 \pm 0,5$ nm. Avant irradiation, les valeurs de rayon équivalent moyen et de longueur moyenne étaient de 2,5 nm et 36,4 nm pour la nuance J47. La densité des phases est estimée à $(7,9 \pm 1,7) \cdot 10^{21} / \text{m}^3$, pour une épaisseur de 150 ± 20 nm. Celle-ci était de $4,0 \cdot 10^{22} / \text{m}^3$ pour la nuance J47 avant irradiation. Ces résultats suggèrent une dissolution des phases après irradiation aux neutrons.

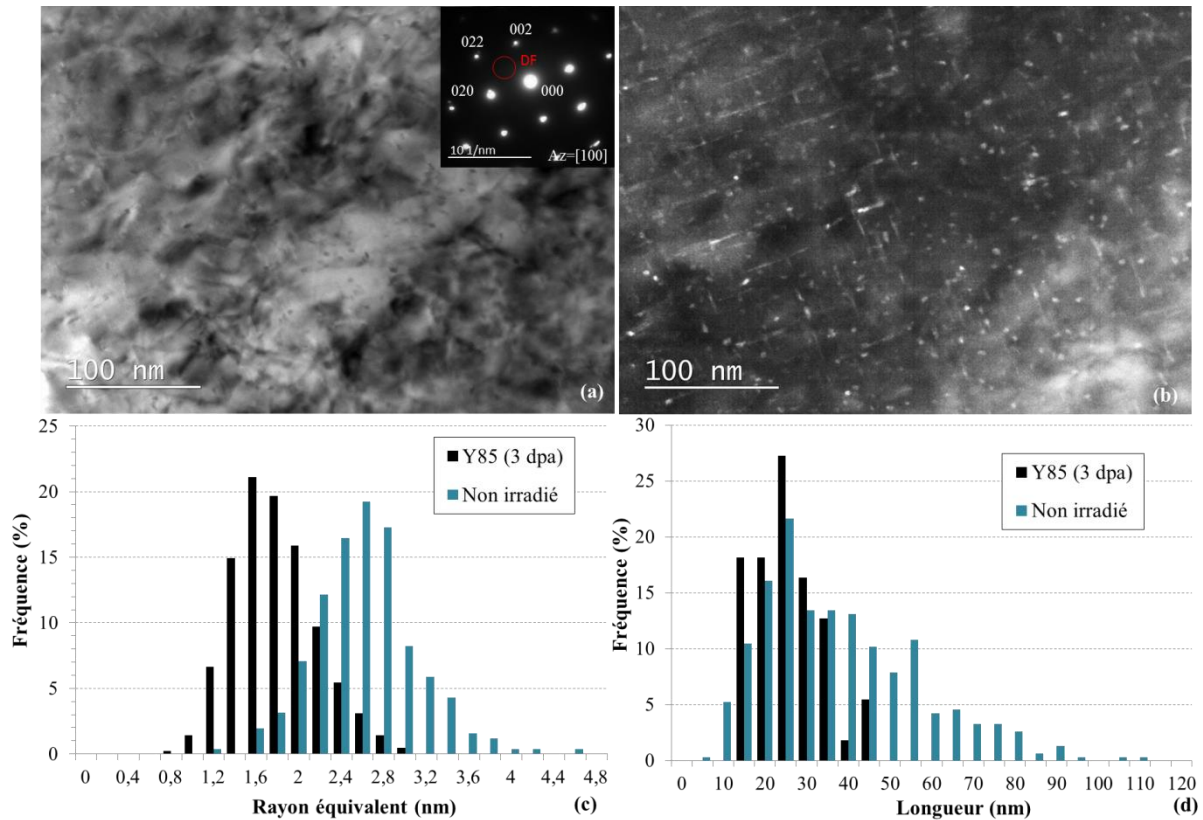


FIGURE 5.79 – Observation au MET de la dispersion des nano-phases irradiées aux neutrons à la dose de 3 dpa (échantillon Y85). (a) Image en champ clair d'une zone orientée suivant l'axe [100] et le cliché de diffraction associé. (b) Image en champ sombre obtenue suivant les conditions de diffraction décrites sur le cliché de (a). (c) Histogramme de distribution de rayons équivalents des nano-phases (mesure sur 422 précipités). (d) Histogramme de distribution de longueurs des nano-phases (mesure sur 55 précipités).

Rappelons que l'alliage étudié après irradiation aux neutrons n'a pas tout à fait la même composition que la nuance étudiée dans les chapitres précédents. La nuance irradiée aux neutrons, D2, contient 0,03 wt% de moins de Si, 0,06 wt% de moins de Cu et 0,08 wt% de plus de Mg que la nuance J47. Ces différences de composition pourraient avoir un impact sur la taille et la densité des phases initialement présentes. Néanmoins, des analyses en DNPA comparant l'état de précipitation des nuances D2 et J47 avant irradiation montrent un parfait recouvrement des courbes de diffusion $I=f(q)$, une fois soustraites les contributions des particules intermétalliques grossières et de la diffusion incohérente. Ces courbes sont présentées sur la Figure 5.80. Les nano-phases présentes initialement dans ces deux nuances sont donc de taille similaire. La diminution de rayon et de longueur après irradiation aux neutrons est avérée et correspond à une dissolution partielle des nano-phases.

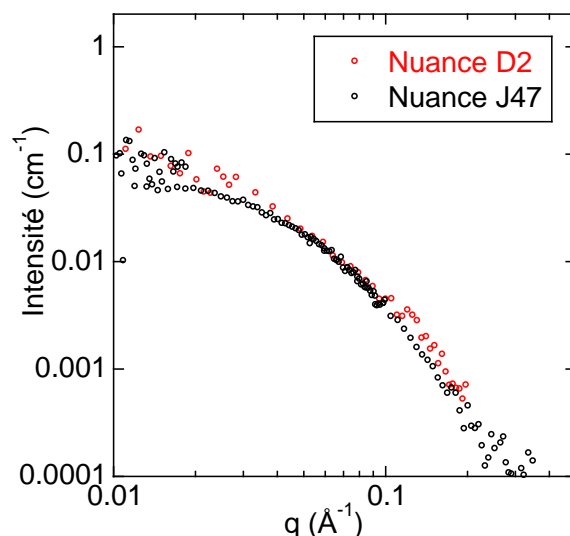


FIGURE 5.80 – Courbes $I=f(q)$, signal normalisé après soustraction d'une contribution en $q^{-3.5}$ (grosses particules intermétalliques) et de la diffusion constante à grands q des nuances J47 et D2 à l'état non irradié.

Dans le chapitre précédent, l'observation en champ sombre de l'alliage après irradiation aux ions à forte dose montre que la dissolution des nano-phases durcissantes s'accompagne de l'apparition de nouveaux précipités observés en MET suivant l'orientation [112] de la matrice. Dans le cas de l'irradiation aux neutrons, la dissolution des nano-phases pourrait donc également s'accompagner de la formation de ces nouveaux précipités. La Figure 5.81.a montre une zone de la lame irradiée aux neutrons en champ sombre suivant l'axe de zone [112]. Aucun précipité n'est observé dans ces conditions de diffraction. On en déduit que la précipitation des nouvelles phases de structure définie, comme observé après irradiation aux ions dans ces conditions de diffraction, n'a pas eu lieu à cette dose. Ceci n'exclut cependant pas la présence d'amas isostructuraux de l'aluminium, qui ne pourraient être détectés que par sonde atomique tomographique.

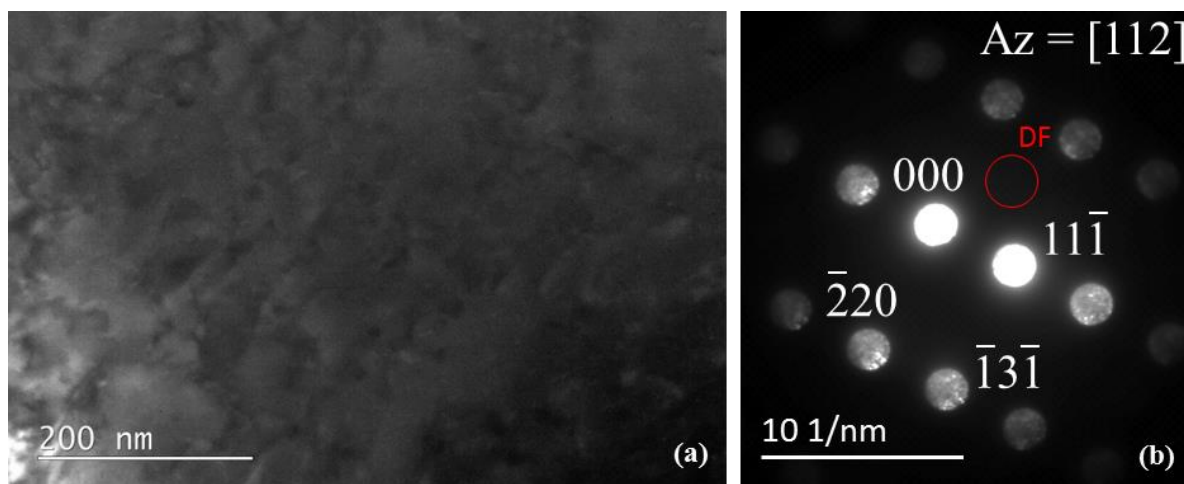


FIGURE 5.81 – Observation de potentiels nouveaux précipités après irradiation aux neutrons (alliage Y85). (a) Image en champ sombre d'une zone orientée suivant l'axe de zone [112]. (b) Cliché de diffraction associé.

Echantillon Y49 irradié à la dose de 12 dpa ($82.10^{20} \text{ n}_p/\text{cm}^2$)

Les mêmes observations ont été réalisées sur l'alliage Y49 irradié aux neutrons à la dose de 12 dpa. La Figure 5.82.a et la Figure 5.82.b présentent respectivement une zone de l'alliage en champ clair et en champ sombre. L'image en champ sombre montre les nano-phases suivant les trois directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice. La Figure 5.82.c et la Figure 5.82.d présentent les histogrammes de distribution de rayons équivalents et de longueurs des nano-phases (toujours sans distinction des phases β'' et possibles phases L non observées sur l'image en champ clair). Le rayon équivalent moyen est de $1,7 \pm 0,5 \text{ nm}$ et la longueur moyenne est de $10,9 \pm 0,5 \text{ nm}$. Comparé à l'irradiation à plus faible dose présentée précédemment, le rayon moyen des nano-phases n'a pas évolué. De même l'histogramme de distribution de rayons ne montre aucune différence significative. En revanche, la longueur moyenne des phases a diminué par rapport à l'échantillon précédent et la distribution de longueurs s'est déplacée significativement vers les plus petites valeurs. La stabilité du rayon des phases et la diminution de la longueur sont-elles les conséquences d'une dissolution ou bien d'une transformation de phase ? Leur densité est estimée à $(1,6 \pm 0,9).10^{22} /\text{m}^3$ pour une épaisseur de $180 \pm 70 \text{ nm}$. Elle est inférieure à celle estimée pour l'échantillon irradié à 3 dpa, ce qui est surprenant dans une phase de dissolution, mais au vu de l'erreur sur la mesure, cette différence n'est probablement pas significative. De plus, cette densité est toujours inférieure à celle mesurée sur le matériau non irradié, ce qui suggère la dissolution des phases.

A partir des valeurs de rayons équivalents moyens, de longueurs moyennes, en fixant la densité à $1.10^{22} /\text{cm}^2$ pour les deux échantillons irradiés, et en utilisant l'équation 4.26, on peut calculer et comparer les fractions volumiques de nano-phases pour les doses de 3 et 12 dpa. En considérant les précipités comme des cylindres de rayon $r_{\text{eq moy}}$ et de longueur L_{moy} , on estime la fraction volumique de phases à 0,21 pour l'échantillon Y85 et 0,10 pour Y49. Cette dernière diminue donc d'un facteur 2 (par rapport aux mesures en DNPA) entre l'échantillon non irradié et 3 dpa et encore d'un facteur 2 entre 3 et 12 dpa.

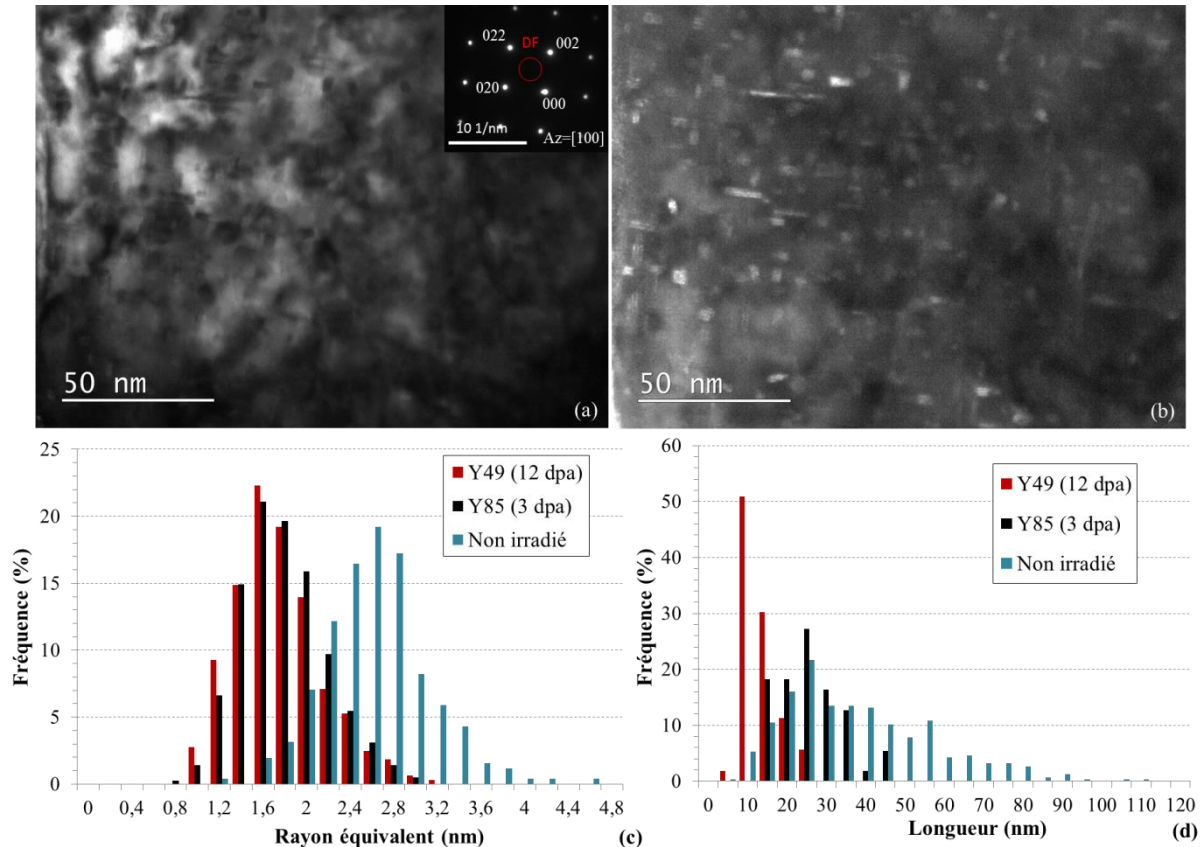


FIGURE 5.82 - Observation au MET de la dispersion des nano-phases irradiées aux neutrons à la dose de 12 dpa (échantillon Y49). (a) Image en champ clair d'une zone orientée suivant l'axe [100] et le cliché de diffraction associé. (b) Image en champ sombre obtenue suivant les conditions de diffraction décrites sur le cliché de (a).

(c) Histogramme de distribution de rayons équivalents des nano-phases (mesure sur 323 précipités) et comparaison avec l'histogramme d'Y85 et J47 non irradié. (d) Histogramme de distribution de longueurs des nano-phases (mesure sur 53 précipités) et comparaison avec l'histogramme d'Y85 et J47 non irradié.

L'imagerie en champ sombre de la section de nano-phases dirigées parallèlement au faisceau d'électrons, révèle une évolution de leur morphologie après irradiation aux neutrons à 12 dpa. En effet, la section des phases β'' avant irradiation est majoritairement circulaire (Figure 5.83.a et c). Après irradiation aux neutrons, elle évolue, pour tous les précipités, vers une section parallélépipédique (Figure 5.83.b et d). De plus, les arrêtes de la section carrée suivent les plans $\{100\}$ de la matrice. Il pourrait s'agir d'une accommodation de l'élasticité autour des nano-phases. En effet, le passage d'une morphologie sphérique à cubique dans une matrice de structure cubique diminue l'énergie élastique [3]. Ce phénomène a lieu généralement lorsque les particules sphériques grossissent. Dans le cas de cette étude, le rayon des nano-phases n'a pas évolué entre les doses de 3 et 12 dpa, et a diminué par rapport à l'état non irradié. Il pourrait également s'agir d'une ségrégation d'un élément à l'interface précipité/matrice modifiant ainsi l'énergie d'interface et l'interface [4].

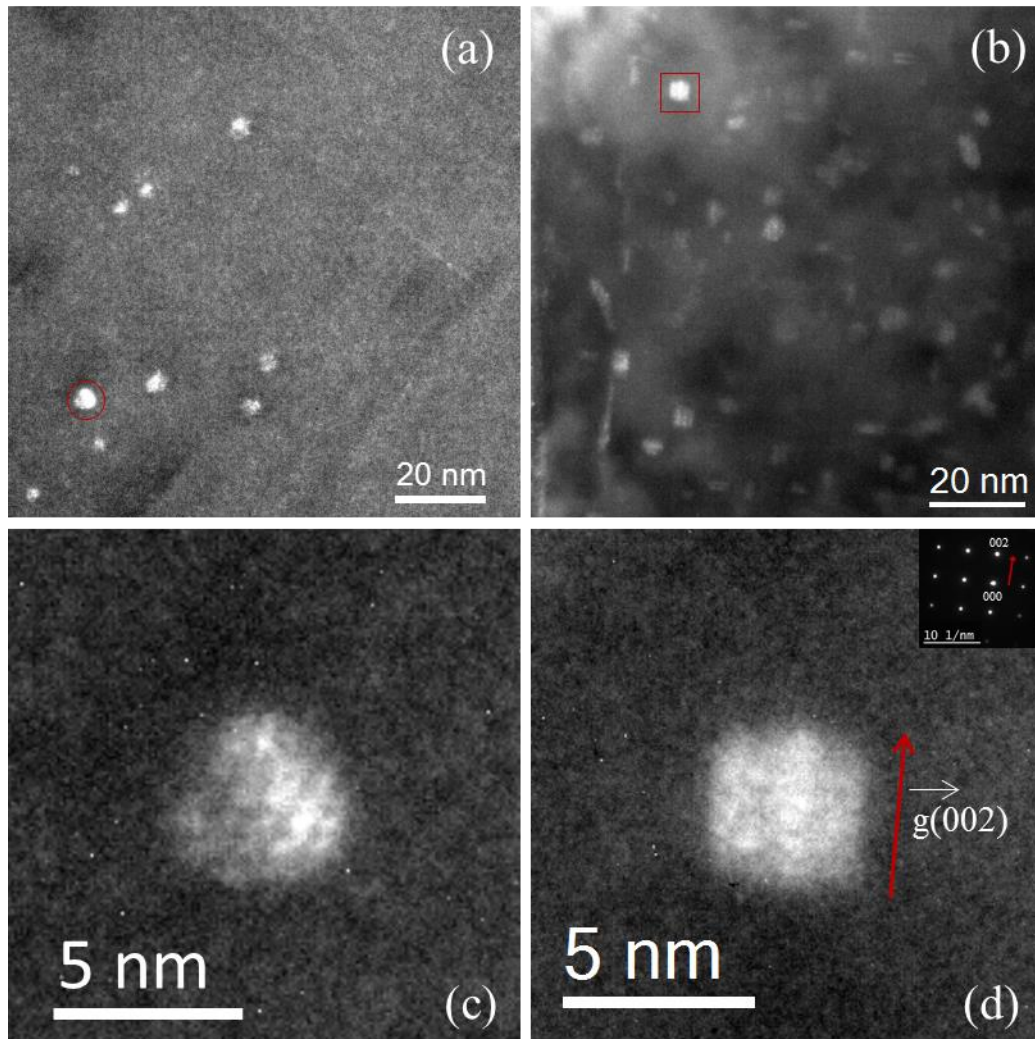


FIGURE 5.83 – Comparaison de la section des nano-phases avant/après irradiation à 12 dpa. (a) Image d'une zone en champ sombre avant irradiation. (b) Image d'une zone en champ sombre après irradiation aux neutrons (Y49). (c) Section d'une nano-phase dirigée parallèlement au faisceau d'électrons avant irradiation. (d) Section d'une nano-phase dirigée parallèlement au faisceau d'électrons après irradiation aux neutrons (Y49).

La diminution du rayon et de la longueur des phases entre les doses de 3 et 12 dpa suggère une dissolution des nano-précipités. Dans ce cas, d'éventuels nouveaux précipités pourraient être observés comme c'est le cas après irradiation aux ions. L'échantillon Y49 a donc également fait l'objet d'une observation en champ sombre suivant l'axe de zone [112]. La Figure 5.84.a présente une zone de la lame en champ sombre suivant l'axe [112]. On remarque des contrastes blancs qui pourraient être liés à d'éventuels nouveaux précipités. Cependant ces derniers sont peu nombreux et ne semblent pas correspondre aux précipités observés suivant l'axe [112] après irradiation aux ions.

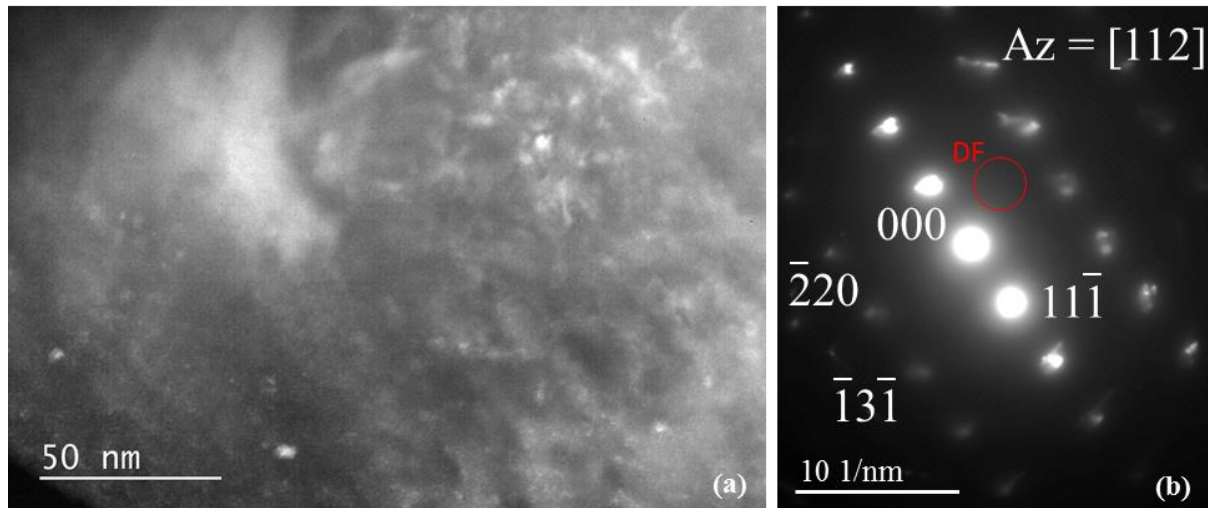


FIGURE 5.84 - Observation de potentiels nouveaux précipités après irradiation aux neutrons (alliage Y49). (a) Image en champ sombre d'une zone orientée suivant l'axe de zone [112]. (b) Cliché de diffraction associé.

5.2.2. Evolution de la structure des phases sous irradiation aux neutrons

L'évolution de la taille et de la morphologie des nano-phases après irradiation aux neutrons laisse présager, entre autres, une transformation de phase. Ceci peut entraîner un changement de structure cristallographique. Cette dernière a donc été investiguée après irradiation aux neutrons grâce à l'imagerie haute résolution et à l'imagerie en champ sombre haute résolution.

Echantillon Y85 irradié à la dose de 3 dpa

La structure cristallographique d'une phase dont la section s'apparente à β'' a été observée en microscopie haute résolution dans l'échantillon irradié à la dose de 3 dpa. La Figure 5.85.a présente l'image HR et la Figure 5.85.b la FFT associée. Les taches entourées en vert sont des plans appartenant à la phase. Les distances inter-réticulaires et les angles entre plans mesurés sur la FFT sont répertoriés dans le Tableau 5.23. Ces valeurs ont été comparées à celles données dans le logiciel CaRIne pour la structure monoclinique à base centrée avec pour paramètres de maille $a=1,516$ nm, $b=0,405$ nm, $c=0,674$ nm et $\beta=105,3^\circ$ proposée par Andersen et al. [5]. On remarque que cette structure est compatible avec celle de la phase observée.

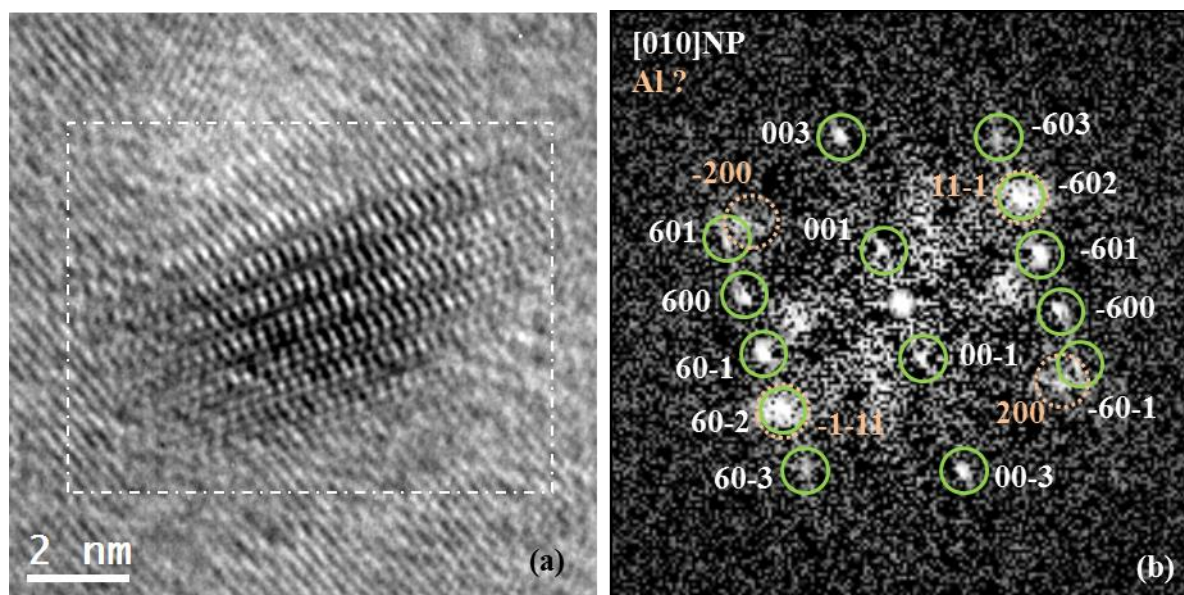


FIGURE 5.85 – Observation d'une nano-phase β'' en haute résolution dans l'alliage Y85. (a) Image HR. (b) FFT associée à l'image (a).

TABLEAU 5.23 – Récapitulatif (a) des distances inter-réticulaires et (b) des angles entre plans mesurés sur la FFT et donnés par CaRIne pour une structure monoclinique à base centrée de paramètres de maille $a=1,516$ nm, $b=0,405$ nm, $c=0,674$ nm et $\beta=105,3^\circ$ orientée suivant l'axe $[010]$.

(a)

d (Å)	(001)	(003)	(600)	(601)	(60-1)	(60-2)	(60-3)
Mesure sur FFT	$6,36 \pm 0,21$	$2,11 \pm 0,03$	$2,39 \pm 0,03$	$2,03 \pm 0,01$	$2,57 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	$1,89 \pm 0,01$
Andersen [1]	6,50	2,17	2,44	2,11	2,51	2,26	1,89

(b)

α (°)	((001)-(600))	((600)-(60-1))	((60-1)-(60-2))	((60-2)-(60-3))	((600)-(601))
Mesure sur FFT	$69,9 \pm 0,4$	$23,1 \pm 0,26$	$20,1 \pm 0,6$	$17,5 \pm 0,8$	$17,1 \pm 0,3$
Andersen [1]	74,7	21,9	20,2	15,0	18,2

Echantillon Y49 irradié à la dose de 12 dpa

La structure des nano-phases après irradiation aux neutrons à la dose de 12 dpa a été investiguée en imagerie champ sombre haute résolution (DF-HREM). La Figure 5.86.a et la Figure 5.86.b présentent respectivement une image DF-HREM d'une nano-phase avant et après irradiation aux neutrons (12 dpa). Sur l'image DF-HREM de la phase non irradiée, la structure projetée est de type rectangulaire centrée. Les distances mesurées soient $0,7 \pm 0,1$ nm et $1,4 \pm 0,1$ nm s'approchent de celles mesurées par Donnadiou et al. [6]. Après irradiation, la structure projetée est rectangulaire non centrée et la plus petite distance mesurée passe de 0,7 nm à $1,1 \pm 0,1$ nm. Après irradiation, on retrouve donc des valeurs élevées de paramètres de maille. Cependant, une telle structure avec ces

valeurs de distance n'a pas été observée par Donnadiou et al. [6]. Il pourrait s'agir d'une distorsion de réseau ou d'un changement de structure. Quoi qu'il en soit cette structure et cette section parallélépipédique pour cette taille de particule n'appartiennent pas à la séquence de précipitation connue.

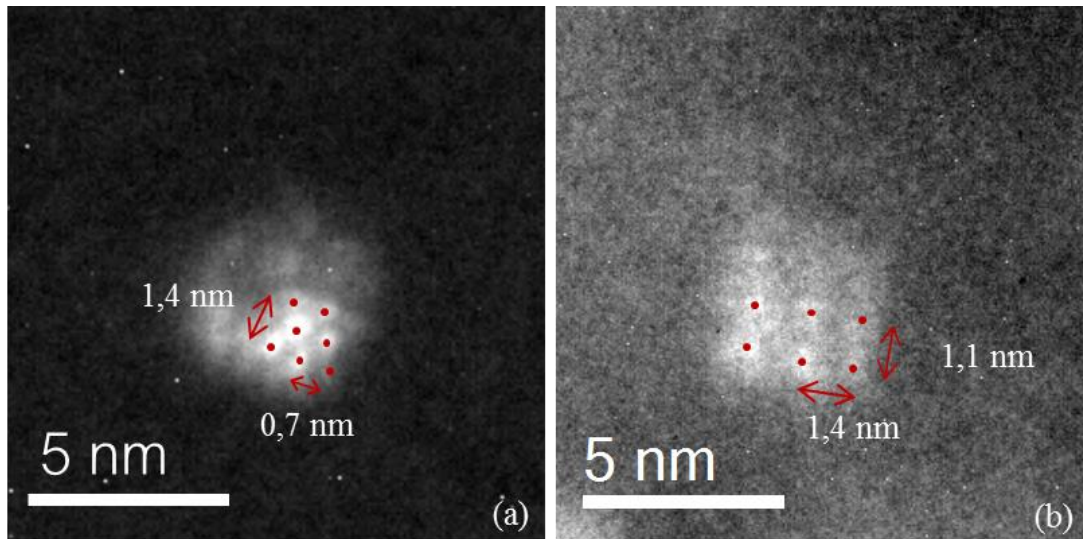


FIGURE 5.86 – Imagerie en champ sombre des nano-phases. (a) Image en champ sombre haute résolution d'une nano-phase orientée parallèlement au faisceau d'électrons prise avant irradiation. (b) Image en champ sombre haute résolution d'une nano-phase orientée parallèlement au faisceau d'électrons prise après irradiation aux neutrons (Y49).

En résumé, l'évolution des nano-phases sous irradiation aux neutrons semble s'effectuer en deux étapes. La première consiste en une diminution du rayon et de la longueur des phases sans modification significative ni de leur structure cristallographique ni de leur morphologie. En augmentant la dose (de 3 à 12 dpa), le rayon moyen des phases n'évolue plus tandis que la longueur continue de diminuer, la section passe de majoritairement circulaire à uniquement parallélépipédique et la structure cristallographique tend vers une structure cubique. La densité des phases reste constante lors de l'irradiation. Ces résultats suggèrent à la fois une dissolution des phases (diminution de la fraction volumique de phases sans modification de la densité) et une transformation de phases (modification de morphologie et de structure).

5.3. Autres évolutions microstructurales observées en DNPA

Afin de confronter les mesures de taille et densité obtenues en MET, des analyses DNPA ont été réalisées sur deux échantillons irradiés. Le premier est l'échantillon Y64 irradié à la dose de 8 dpa ($52.10^{20} \text{ n}_t/\text{cm}^2$) et le second est l'échantillon Y49 irradié à la dose de 12 dpa ($80.10^{20} \text{ n}_t/\text{cm}^2$, observé en MET). Les courbes $I=f(q)$ et $Iq^2=f(q)$ correspondant au signal normalisé cohérent (après

soustraction de la contribution des intermétalliques grossiers) sont présentées sur la Figure 5.87.a et la Figure 5.87.b. On remarque une augmentation de l'intensité de près d'une décade avec la dose d'irradiation sur la première courbe et un déplacement vers les petits q de la courbe $Iq^2=f(q)$ avec la dose. Ces évolutions sont significatives d'une distribution d'objets sphériques dont la taille augmente avec la dose d'irradiation. Or, les observations au MET présentées dans la section précédente montrent une diminution significative de la taille des précipités pour une densité qui reste quasi constante. Ces analyses DNPA ne sont donc pas représentatives des observations MET, et il doit donc exister d'autres objets de taille nanométrique dans les échantillons donnant lieu à ce signal. Ces nouveaux objets peuvent être des bulles de gaz et/ou des cavités, d'autant plus qu'un fond continu important correspondant à de la diffusion incohérente des neutrons est détecté (signal constant à grands q sur la Figure 5.78). Cette diffusion incohérente, qui augmente avec la dose, est certainement liée à la présence d'H produit par l'irradiation. En faisant l'approximation de cavités vides, le rayon de ces objets sphériques est mesuré à 3 nm pour une fraction volumique de 0,4% (densité de $3,7 \cdot 10^{22}/\text{m}^3$) pour l'échantillon Y64 et 4 nm pour une fraction volumique de 0,6% (densité de $2,3 \cdot 10^{22}/\text{m}^3$) pour l'échantillon Y49.

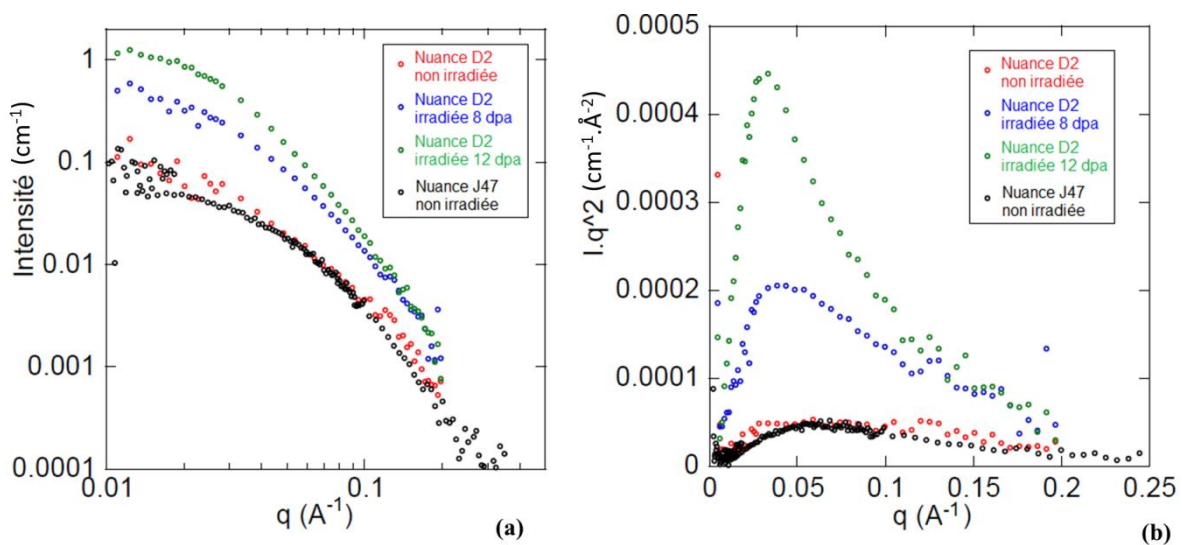


FIGURE 5.87 – Comparaison des populations de phases avant et après irradiation pour les nuances D2 et J47 (après soustraction de la contribution des intermétalliques grossiers et du fond continu). (a) Courbes $I = f(q)$, (b) Courbes $Iq^2 = f(q)$, mêmes données tracées en plot de Kratky.

Il est d'ailleurs important de noter qu'aucune bulle ni cavité n'est observée dans l'image en champ clair de la Figure 5.82.a. Cependant, le contraste important des boucles de dislocation est tel qu'il peut être difficile de les distinguer. La formation de cavités et de bulles dans l'alliage irradié aux neutrons est d'ailleurs probable. En effet, la composante de neutrons rapides du spectre engendre la formation de cavités suite à la coalescence de lacunes en excès. Ces dernières se remplissent de gaz constitué d'H formé à partir de la réaction $^{27}\text{Al} (n,p)$ et d'He formé à partir de la réaction $^{27}\text{Al} (n,\alpha)$. On estime la quantité d'H et He formés à partir de l'expression suivante :

$$N_{gaz} = N_{Al} \times \Phi_r \times \sigma = \frac{m_{\%mass,Al} \times \rho_{6061} \times \varphi_r \times \sigma}{M_{Al}} \quad 5.29$$

avec φ_r la fluence de neutrons rapides, $m_{\%mass,Al}$ le pourcentage massique d'Al dans l'alliage estimé à 97,3 wt% pour la nuance D2, ρ_{6061} la masse volumique de l'alliage valant 2,7012 g/cm³, σ les sections efficaces à 20°C (E>0,1eV) estimées pour la réaction $^{27}\text{Al}(n,p)$ à $2,75.10^{-31}$ m² et $4,7.10^{-32}$ m² pour la réaction $^{27}\text{Al}(n,\alpha)$ [7], M_{Al} la masse molaire d'Al valant 26,98 g/mol. Les quantités de gaz créés pour les deux échantillons irradiés sont répertoriées dans le Tableau 5.24. Ces quantités non négligeables pourraient être à l'origine de la présence de bulles. Ces bulles, si elles sont avérées, peuvent avoir un impact non négligeable sur le durcissement de l'alliage irradié. La perte de limite d'élasticité engendrée par la dissolution des nano-phases pourrait ainsi être compensée, ce qui permet d'expliquer le durcissement observé lors de l'irradiation aux neutrons [8].

TABLEAU 5.24 – Récapitulatif des quantités de gaz créés dans les échantillons Y64 et Y49.

Echantillon	Flux de neutrons rapides	H (appm)	He (appm)
Y64	52.10^{20}	14	2,4
Y49	80.10^{20}	21	3,7

On peut également se poser la question de la présence de nano-sphères pures en Si. Rappelons que la composante thermique du spectre de neutrons induit la production de Si par transmutation de l'Al. Lorsque le Si dépasse sa limite de solubilité dans l'Al, il pourrait participer à la précipitation de différentes phases, et en particulier de Si pur. L'apport en Si induit par la transmutation de l'Al pour les différentes irradiations peut être calculé suivant l'équation [9] :

$$\varphi_{th} = \frac{N_{Si}}{N_{Al} \times \sigma} = \frac{\Delta\%Si}{m\%Al} \times \frac{M(Al)}{M(Si)\sigma} \quad 5.30$$

où $\Delta\%Si$ correspond à la densité de Si formé par capture neutronique sous irradiation, $m\%Al$ au pourcentage massique d'atomes d'aluminium 27 dans l'alliage non irradié, $M(Al)$ et $M(Si)$ les masses molaires de l'Al et Si, σ la section efficace de capture neutronique par les noyaux d'aluminium 27 selon la réaction (n, γ) et φ_{th} à la fluence de neutrons thermiques. Pour $m\%Al$ de 97,3 wt%, $M(Al)$ de 26,98 g/mol, $M(Si)$ de 28,1 g/mol, σ (E=0,0254 eV) de $2,34.10^{-1}$ barn [9,10], on estime le pourcentage de Si formé à **0,10 %** pour la fluence en neutrons thermiques de $4,18.10^{21}$ n_{th}/cm² (Y85) et **0,39 %** pour la fluence en neutrons thermiques de $1,64.10^{22}$ n_{th}/cm² (Y49).

Cet enrichissement en Si n'est sous doute pas suffisant pour former les nano-sphères riches en Si (il reste en dessous de la limite de solubilité du Si dans l'alliage). Le devenir de ce Si formé est encore incertain. Cependant, Farrell et al. [11] ont constaté la ségrégation de Si à l'interface entre des cavités et la matrice après irradiation aux neutrons d'un alliage 1100 (0,1 at% de Si initialement et production de 0,4 at% de Si par transmutation).

En résumé, les analyses DNPA ne permettent pas de confirmer les observations faites au MET sur une évolution des nano-précipités type β'' . Cependant, elles montrent la présence en quantité importante d'H et d'objets sphériques qui grossissent avec la dose. Ces derniers pourraient correspondre à des bulles présentes en forte densité. Par ailleurs, la quantité théorique de Si créé par irradiation est trop faible pour permettre la formation de nouveaux précipités pouvant influencer sur les mesures DNPA.

5.4. Conclusions du chapitre 5

L'observation au MET de l'alliage 6061-T6 après irradiation aux neutrons met en évidence la stabilité des dispersoïdes mais aussi des modifications importantes des nano-phases type β'' . Les images en champ sombre montrent tout d'abord une diminution significative du rayon des phases puis, avec l'augmentation de la dose, une diminution significative de leur longueur sans modification du rayon. Ces observations sont signe d'une dissolution des phases. A ceci s'ajoute une modification de l'interface nano-phase/matrice puisque la section des phases, initialement circulaire (en grande partie), devient parallélépipédique après irradiation. De plus, une modification de la structure cristallographique semble avoir lieu entre les doses de 3 et 12 dpa. Ces changements de taille, de morphologie, de structure sont potentiellement signe d'un changement de phase. En effet, les aiguilles initiales, de structure monoclinique, tendent à se transformer en cube (raccourcissement de la longueur et section carrée) de structure cristallographique s'approchant de la structure cubique. Au regard des résultats de DNPA, la présence d'un nombre important de bulles créées par irradiation n'est également pas exclue. Ces modifications importantes de microstructure ont très certainement un impact sur le durcissement de l'alliage et ce dès les faibles doses d'irradiation.

5.5. Références bibliographiques du chapitre 5

- [1] G. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science -Metals and alloys*, Springer-Verlag, 2007.
- [2] G. Kulcinski, D. G. Doran, and M. A. Abdou, "Comparison of Displacement and Gas Production Rates in Current Fission and Future Fusion Reactors," in *Properties of Reactor Structural Alloys After Neutron or Particle Irradiation*, vol. 570, C. J. Baroch - ASTM International, 1975.
- [3] A. G. Khachaturyan, S. V. Semenovskaya, and J. W. Morris Jr, "Theoretical analysis of strain-induced shape changes in cubic precipitates during coarsening," *Acta Metall.*, vol. 36, no. 6, pp. 1563–1572, 1988.
- [4] J. W. Martin, *Precipitation Hardening: Theory and applications*, 2nd revised edition. Butterworth-Heinemann Ltd, 1998.
- [5] S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C. Trøholt, U. Tundal, and O. Reiso, "The crystal structure of the β " phase in Al–Mg–Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 9, pp. 3283–3298, May 1998.
- [6] P. Donnadieu, F. Carsughi, A. Redjaïmia, C. Diot, and G. Lapasset, "Nanoscale Hardening Precipitation in AlMgSi Alloys : A Transmission Electron Microscopy and Small-Angle Neutron Scattering Study," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 31, pp. 212–22, 1998.
- [7] K. Farrell and R. T. King, "Radiation-Induced Strengthening and Embrittlement in Aluminum," *Metall. Trans.*, vol. 4, pp. 1223–1231, 1973.
- [8] K. Farrell, "Performance of aluminium in research reactors," in *Comprehensive nuclear materials*, vol. 5, R. J. M. Konings (Elsevier Science), 2012, pp. 143–175.
- [9] B. Kapusta, "Estimation du gonflement du 6061-T6." Note d'essais, SEMI/LCMI NE/2008/003/A, 2008.
- [10] J. Kopecky, J. C. Sublet, J. A. Simpson, R. A. Forrest, and D. Nierop, *Atlas of Neutron Capture Cross sections*, International Nuclear Data Committee. Vienne, 1997.
- [11] K. Farrell, J. Bentley, and D. N. Braksi, "Direct observation of radiation-induced coated cavities," *Scr. Metall.*, vol. 11, pp. 243–248, 1977.

Synthèse et perspectives

L'alliage d'aluminium 6061-T6 a été choisi pour la construction du caisson du cœur du réacteur Jules Horowitz, notamment du fait de sa transparence aux neutrons et de ses bonnes propriétés mécaniques aux températures de fonctionnement du réacteur. Ces dernières sont dues à la présence d'aiguilles durcissantes type β'' , responsables du durcissement de l'alliage, et de dispersoïdes $\text{Al}(\text{Cr,Fe,Mn})\text{Si}$ jouant un rôle dans la résistance à la recristallisation. La littérature présente de nombreuses études sur la caractérisation de ces précipités dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) à l'état non irradié. Cependant, elle montre un manque d'informations évident sur la caractérisation de ces alliages à l'état irradié. Quelques articles traitent des évolutions microstructurales et mécaniques de l'alliage 6061-T6 après irradiation aux neutrons mais ces derniers n'évoquent que très brièvement le comportement des nano-phases durcissantes sous irradiation et nullement celui des dispersoïdes.

L'objectif de la thèse était d'étudier les évolutions microstructurales sous irradiation de l'alliage 6061-T6 en accordant une attention toute particulière à la stabilité des dispersoïdes ainsi qu'à celle des nano-phases durcissantes sous irradiation aux neutrons par des approches analytiques aux ions et électrons à l'aide de techniques de caractérisations microstructurales fines comme la Microscopie Electronique en Transmission, la Sonde Atomique Tomographique et la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles.

L'association de la microscopie en Haute Résolution avec les outils de caractérisation chimique liés au MET (EELS/EFTEM, EDS) a permis d'identifier les structures cristallographiques cubiques simples et cubiques centrées ainsi que la distribution et les rapports en éléments Cr, Fe et Mn de différents dispersoïdes. Le lien qui existe entre la structure du dispersoïde et son rapport Cr/Fe mentionné dans la littérature a ainsi pu être vérifié. De plus, une analyse fine en HRTEM de l'interface dispersoïde/matrice a démontré que les dispersoïdes sont incohérents avec la matrice et ce bien qu'il existe une relation d'orientation s'écrivant $[110]_{\text{Al}} // [100]_{\text{D}}$. Les analyses chimiques par cartographies EFTEM ont révélé une organisation en cœur/coquille des éléments sur certains dispersoïdes avec le Cr en coquille et (Fe,Mn) en cœur. Cette organisation peut être due à la démixtion et à la ségrégation du Cr à l'interface dispersoïde/matrice. Une origine cinétique peut également être évoquée pour expliquer une telle organisation. La stabilité des dispersoïdes a ensuite été investiguée après irradiation aux ions. Une dissolution partielle des dispersoïdes a été mise en évidence par une diminution de leur taille moyenne et par la présence en quantité non négligeable de Cr et Fe dans la matrice. Malgré la dissolution, les cartographies EFTEM ont montré que la structure cœur/coquille est toujours observable après irradiation aux ions. Afin d'étudier *in-situ* la stabilité d'une telle structure, une

irradiation aux électrons d'énergie 1MeV a été réalisée. Une accentuation de la mise en cœur/coquille sous irradiation aux électrons a alors été observée. Ce phénomène peut s'expliquer par une accélération de la diffusion par irradiation prépondérant sur les effets balistiques. L'irradiation permettrait au dispersoïde d'atteindre un état équivalent à celui de l'équilibre thermodynamique.

Les outils de caractérisation chimique et structurale liés au MET ont également été utilisés dans l'étude avant et après irradiation des nano-phases durcissantes. Avant irradiation, la microscopie conventionnelle basée sur le contraste des phases a mis en évidence la présence de deux types de nano-phases : les phases β'' , majoritaires, et les phases L, minoritaires. Les premières sont sous forme de fines aiguilles de structure monoclinique, conforme aux données de la littérature. Les secondes sont sous forme de fines plaquettes de structure encore non identifiée. L'étude de leur chimie en sonde atomique a montré que le rapport atomique Mg/Si est d'environ 1,7 et que toutes contiennent du Cu et de l'Al. Leur stœchiométrie s'éloigne donc du classique Mg_5Si_6 . La stabilité de ces phases a ensuite été investiguée en température et sous irradiation. Tout d'abord, un recuit *in-situ* a permis de démontrer l'instabilité des nano-phases type β'' à partir d'une certaine température. Une dissolution des phases est constatée au profit de l'apparition de phases plus grossières type β' . Puis cette instabilité a été mise en évidence sous irradiation. En effet, l'irradiation *ex-situ* à forte dose aux ions W^{3+} (2MeV) a montré la dissolution totale des précipités β'' et L. Cependant, de nouvelles phases qui ont une direction commune avec [112] sont apparues. L'irradiation au MET *in-situ* aux ions Au^{2+} (4MeV) à plus faible dose a révélé la coexistence des β'' avec ces nouvelles phases ce qui suggère que la dissolution des phases β'' s'effectue parallèlement à la germination des nouvelles nanoparticules. En densité élevée, ces précipités contiennent Mg, Si, Cu, Al et Cr (provenant de la dissolution partielle des dispersoïdes) et sont d'une structure différente de celle des phases β'' . L'irradiation *in-situ* aux ions Au^{2+} (4MeV) de l'alliage 6061 non revenu suivie d'une maturation à température ambiante semble indiquer que la précipitation de ces particules est induite par l'irradiation puisque plus de la moitié des phases apparues disparaissent après la maturation. Un mécanisme d'évolution de l'alliage a alors été proposé. La diffusion accélérée par l'irradiation pourrait être à l'origine de la précipitation des éléments Mg, Si, Cu et Cr et induite par effet d'entraînement.

L'étude de l'alliage 6061-T6 irradié aux neutrons a mis en évidence la stabilité des dispersoïdes ainsi qu'une dissolution des nano-phases β'' . En effet, l'observation au MET des nano-phases après irradiation à faible dose a montré tout d'abord une diminution de leur rayon puis, avec augmentation de la dose, une stagnation du rayon et une diminution de la longueur. De même leur structure initialement monoclinique et ce jusqu'à la dose de 3 dpa, change avec augmentation de la dose. Leur section évolue également entre 3 et 12 dpa passant de majoritairement circulaire à parallélipédique. Ces évolutions laissent présager une transformation de phase potentiellement associée à une dissolution partielle des phases. De plus, les analyses en DNPA ont mis en évidence la

présence potentielle de bulles de gaz en forte densité. Il est important de noter que ces évolutions importantes ont lieu dès les faibles doses, avant la précipitation de nano-sphères riches en Si (produit de transmutation de l'Al).

Ces travaux de thèse mettent en évidence la complexité du matériau à l'état non irradié comme à l'état irradié. Même si des comportements de l'alliage sous irradiation ont pu être dégagés comme la dissolution des précipités type β'' remplacés par une phase d'hors équilibre ou encore la mise en cœur/coquille des dispersoïdes, tout n'est pas encore bien compris. Le mécanisme d'évolution de l'alliage 6061-T6 irradié aux ions, discutant de la dissolution des phases β'' et de la précipitation de nouveaux objets, est une première approche. Un entraînement par les lacunes et interstitiels de solutés et/ou des modifications de chemins cinétiques pourraient être à l'origine de la précipitation des nouveaux objets mais il est difficile à ce stade de dire quel est le mécanisme qui sévit ou qui prédomine. L'un et l'autre pourraient notamment expliquer la présence de Cr dans les nouveaux précipités alors qu'ils ne constituaient initialement pas les phases type β'' . Il serait primordial de s'appuyer sur des simulations (dynamique d'amas, dynamique moléculaire, champ de phase...) afin de mieux comprendre le comportement des espèces (lacunes, interstitiels, solutés) et leur réaction avec leur environnement dans l'aluminium.

Les observations après irradiation aux neutrons suggèrent une transformation des aiguilles type β'' en précipités cubiques, plus courts de section parallélépipédique et de structure s'approchant du cubique. Si la mise en évidence d'une telle transformation des phases β'' sous irradiation aux neutrons est encore inédite, les phases obtenues pourraient faire penser aux nouveaux précipités apparus sous irradiation aux ions. En effet, ces nouveaux objets décrits au chapitre 4 sont de structure semble-t-il cubique et coexistent avec les phases type β'' jusqu'à ce que ces dernières disparaissent totalement. L'examen de lames irradiées aux neutrons à plus forte dose nous permettrait d'observer les phases β'' à un stade plus avancé de leur évolution et de mieux comprendre les observations.

Toutes les évolutions de microstructure observées dans le cadre des différentes études, soit la disparition des aiguilles nanométriques au profit de précipités sphériques (aux ions) et cubiques (aux neutrons) en forte densité, ainsi que la création de défauts d'irradiation (boucles, cavités, bulles) ont un impact sur le durcissement de l'alliage. La Figure C.88 présente des courbes de traction de l'alliage 6061-T6 irradié aux neutrons dans HFIR, HFBR (voir chapitre 1) en fonction de la fluence thermique et du rapport ϕ_{th}/ϕ_r [1]. Ces courbes montrent une augmentation de la résistance à la traction avec la fluence quel que soit l'échantillon irradié et cette dernière est d'autant plus importante que le rapport fluence thermique/fluence rapide est grand. Farrell [2] explique cette évolution par la précipitation des nano-sphères pures en Si de plus petite taille et en forte densité pour un rapport élevé. D'après nos observations, on peut également dire que le durcissement est tout d'abord lié à la création de cavités,

boucles et bulles en forte densité dès les faibles doses, palliant l'adoucissement potentiel engendré par la dissolution des aiguilles β'' .

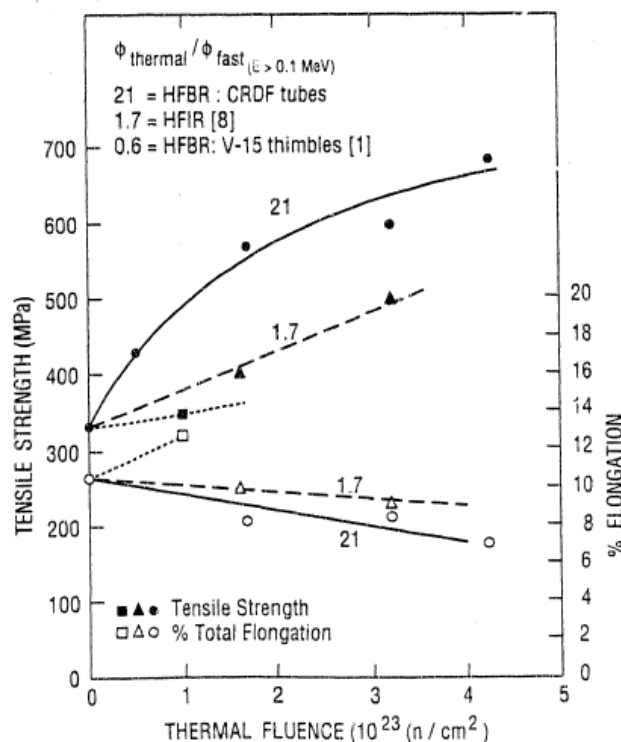


FIGURE C.88 – Résistance à la traction et élongation totale de l'alliage 6061-T6 en fonction de la fluence thermique et du rapport $\phi_{\text{th}}/\phi_{\text{r}}$ (alliage irradié dans HFIR et HFBR) [1].

Ce travail de thèse ouvre encore sur d'autres perspectives, comme notamment l'effet de l'enrichissement en Si des échantillons irradiés aux neutrons. Cet effet n'a pas été étudié vu les faibles doses que nous avons à notre disposition. Et pourtant, plusieurs interrogations subsistent au regard du manque d'informations sur la chimie et la structure des phases pures en Si créées par la composante thermique du spectre et observées par Farrell [3], Weeks [4]... En effet, au vu de nos observations on pourrait, par exemple, penser que ces dernières sont en réalité les nouvelles phases observées après irradiation aux ions par simple effet de la composante balistique (spectre rapide) et que le Si créé par transmutation puisse modifier ces dernières. Seules des observations de lames irradiées à plus forte dose aux neutrons (laissées plus longtemps dans le réacteur) pourraient nous permettre de répondre à cette interrogation. Pour gagner du temps, l'élaboration d'alliages pré-enrichis en Si a été réalisée en vue de les irradier. Deux techniques différentes ont été choisies. La première est une élaboration en coulée classique avec ajout de 1,2 wt% de Si (limite pour ne pas obtenir de phases grossières de Si diamant). La deuxième est une élaboration par le procédé de « melt-spinning » (trempe sur roue) suite à une collaboration avec le CNRS de Thiais. Celle-ci consiste à chauffer des morceaux d'alliage et de Si pur à près de 1000°C puis à l'éjecter sur une roue tournant, refroidissant ainsi très rapidement le mélange. Cette technique permet de figer la solution solide avec un ajout plus important de Si (entre 1 et 2 wt%). Il serait également envisageable de réaliser des irradiations double-faisceau avec

implantation de Si. De telles expériences ont déjà été réalisées mais très peu de Si a pu être implanté. Les lames n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie.

Après les irradiations aux ions et aux neutrons, un grand nombre de boucles de dislocation ont été observées. De même, des cavités de taille importante à l'interface dispersoïde/matrice ainsi que de nombreuses petites cavités en intragranulaire ont été créées sous irradiation aux ions à forte dose. Des bulles sont très certainement présentes dans les alliages irradiés aux neutrons à faible dose. Ces défauts d'irradiation ont un impact sur les propriétés mécaniques de l'alliage et également sur son gonflement. Dans ce travail de thèse, nous avons fait le choix de nous concentrer sur l'évolution des précipités. Par conséquent, les défauts d'irradiation n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie, exceptée celle sur la nature des boucles de dislocation par une approche analytique dans l'aluminium pur irradié aux électrons (annexe A). Il serait donc intéressant d'étudier leur impact sur la microstructure, le gonflement et les propriétés mécaniques de l'alliage.

Références bibliographiques :

- [1] J. R. Weeks, C. J. Czajkowski, and K. Farrell, "Effects of high thermal neutron fluences on type 6061 aluminum," *16th International Symposium on the Effects of Radiation on Materials*, 1992.
- [2] K. Farrell, "Performance of aluminium in research reactors," in *Comprehensive nuclear materials*, vol. 5, R. J. M. Konings (Elsevier Science), 2012, pp. 143–175.
- [3] K. Farrell and E. Richt, "Postirradiation properties of the 6061-T6 aluminum high flux isotope reactor hydraulic tube," vol. ASTM STP 570, pp. 311–325, 1975.
- [4] J. R. Weeks, C. J. Czajkowski, and K. Farrell, "Effects of high thermal neutron fluences on type 6061 aluminum," *16th International Symposium on the Effects of Radiation on Materials*, 1992.

Annexes

Annexe A.....	167
A.1. Revue bibliographique	168
A.2. Conditions d'irradiation	170
A.3. Densité et taille des boucles	171
A.4. Identification de la nature des boucles	172
A.5. Coexistence des boucles lacunaires et interstitielles	177
A.6. Références bibliographiques de l'annexe A.....	178
Annexe B.....	179
Annexe C.....	183
Annexe D.....	187

Annexe A.

Etude analytique des boucles de dislocation créées dans l'aluminium pur sous irradiation aux électrons

A.1.	Revue bibliographique.....	168
A.2.	Conditions d'irradiation	170
A.3.	Densité et taille des boucles	171
A.4.	Identification de la nature des boucles	172
A.5.	Coexistence des boucles lacunaires et interstitielles.....	177
A.6.	Références bibliographiques de l'annexe A	178

Après irradiation aux ions à forte dose, un grand nombre de boucles de dislocation sont observées dans le grain. La Figure A.89 montre une image en champ clair d'une zone irradiée aux ions W^{3+} (2MeV), de l'alliage 6061-T6, à la dose de 165 dpa. Ces boucles sont nombreuses, enchevêtrées et la présence des précipités nanométriques complique d'autant plus l'analyse. L'étude de leur nature suivant différentes orientations est complexe. De manière à identifier la nature des boucles de dislocation isolées créées dans l'aluminium, nous avons choisi d'étudier leur formation dans l'Al pur irradié aux électrons d'énergie 200 keV à température ambiante.

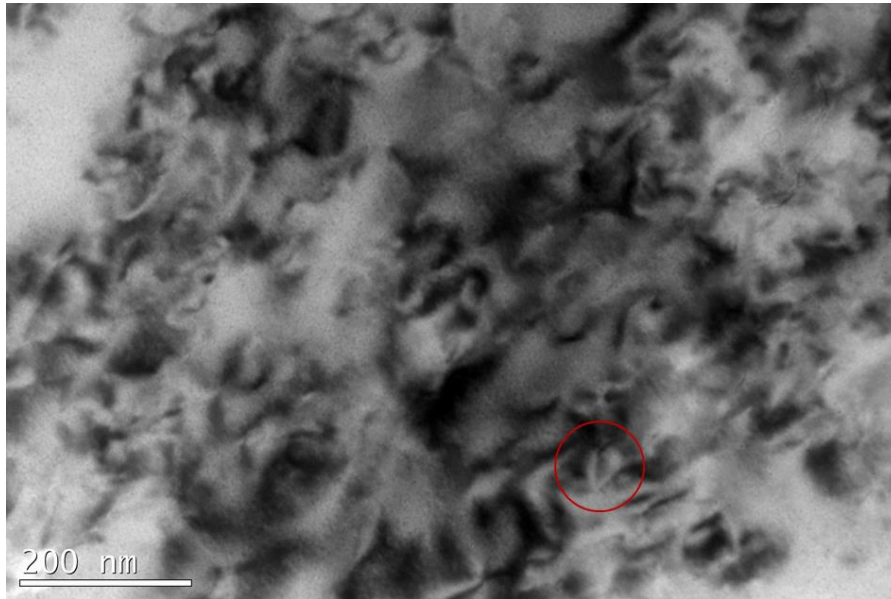


FIGURE A.89 – Image en champ clair d'une zone d'alliage 6061-T6 irradiée aux ions W^{3+} (2MeV) à température ambiante à la dose de 165 dpa.

A.1. Revue bibliographique

Dans la littérature, les effets d'irradiation dans l'aluminium pur ont fait l'objet de plusieurs études. Différentes températures d'irradiation, différents types de traitements thermiques appliqués au matériau, différents flux en électrons ont été testés.

Wolfenden et al. [1,2], ont observé la formation de boucles de dislocation, après 20 min d'irradiation aux électrons d'énergie 200 keV. Leur densité est supérieure à $10^{21}/m^3$ et leur diamètre vaut autour de 200 Å. Le vecteur de Burgers des boucles appartient soit aux plans {111} soit aux plans {110} (plan d'habitat de la boucle non mentionné). Le travail fourni par Yang et al. [3] sur l'irradiation aux électrons d'énergie 1MeV d'un aluminium d'une grande pureté est très complet en particulier sur l'impact de la température d'irradiation mais également du taux de dommage sur la nucléation et l'évolution des défauts créés. Il ressort de cette étude plusieurs constatations. La première concerne l'absence de cavités après une irradiation de plus de 12 dpa pour une température comprise entre 37 et

175°C, contrairement à l'aluminium irradié aux neutrons [4]. Ceci serait probablement dû à la pureté du matériau et notamment à la faible quantité de gaz résiduels comme l'hydrogène qui favorise la nucléation des cavités [3]. Le deuxième point de cette étude traite de la création de boucles de dislocation et de leur croissance. Yang et al. [3] observent l'apparition de plusieurs types de boucles :

- Des boucles non fautées dites « simples », prismatiques qui se sont formées après une irradiation de 0,58 dpa à 100°C et qui présentent une morphologie « diamant » ou elliptique de diamètre supérieur à 100 Å. Leur vecteur de Burgers est de type $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$. Les boucles de morphologie diamant seraient de nature lacunaire tandis que les elliptiques seraient de nature interstitielle. Il existe donc une coexistence des deux natures de boucles : ~36% de lacunaires et ~64% d'interstitielles. Ces boucles prismatiques ne sont pas présentes en grande densité (plan d'habitat non mentionné).
- Des boucles fautées, mono ou bicouches qui représentent 90% des boucles recensées, apparues après une irradiation à 0,1 dpa entre 75 et 125°C (Figure A.90.a). Elles présentent un vecteur de Burgers de type $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ avec un plan d'habitat de type $\{111\}$. Leur taille augmente avec l'élévation de la température et du taux de dommage. Elles sont de nature interstitielle.

Ces mêmes auteurs montrent que la densité des boucles diminue avec la température et le taux de dommage (Figure A.90.b). L'étude de Jitsukawa et al. [5] montre que lors de l'irradiation aux électrons d'énergie 400 keV les boucles, majoritairement interstitielles, croissent rapidement jusqu'à une certaine dose puis les petites boucles, d'une capacité à capturer des interstitiels moindre que les grandes boucles, absorbent des lacunes jusqu'à disparaître. Ces petites boucles « sacrificielles » permettent aux plus grandes boucles de continuer à croître. Ceci diminue la densité des boucles et augmente leur rayon moyen. Une troisième étude, celle de Chen et al. [6], ne mentionne pas le type de boucles apparues durant l'irradiation aux électrons (fautées ou non), mais affirme que ces dernières sont principalement de nature interstitielle. Leur nucléation serait contrôlée par la présence d'impuretés en site interstitiel et leur croissance (migration des interstitiels) serait, quant à elle, déterminée par les surfaces qui jouent le rôle de puits. Une fois les boucles assez grosses, les surfaces cessent d'agir en puits. Dans ce cas, seules les boucles existantes et les lacunes ont une influence sur la migration des interstitiels. Enfin le travail de Shiraishi et al. [7] se consacre à l'étude de la création de boucles par l'irradiation aux électrons d'énergie 1 MeV dans l'aluminium pur à l'état brut de trempe. Ils montrent que les larges boucles lacunaires créées initialement lors de la trempe de l'aluminium rétrécissent sous irradiation à température ambiante tandis que les clusters créés par l'irradiation grandissent et de larges boucles finissent par se former. Ces dernières sont des boucles de Franck de nature lacunaire (révélées par la méthode décrite ci-après) et occupent les plans d'habitat type $\{111\}$. La disparition des larges boucles lacunaires de trempe peut s'expliquer par le fait qu'elles constituent

des puits préférentiels pour les interstitiels créés lors de l'irradiation permettant ainsi la nucléation d'un grand nombre de clusters et la croissance des boucles lacunaires sous irradiation. Ils remarquent d'ailleurs un plus grand nombre de clusters créés par irradiation dans l'aluminium trempé comparé à l'aluminium non trempé. La disparition des boucles de trempe entraîne une faible diminution de la densité totale des boucles à partir d'un certain temps d'irradiation.

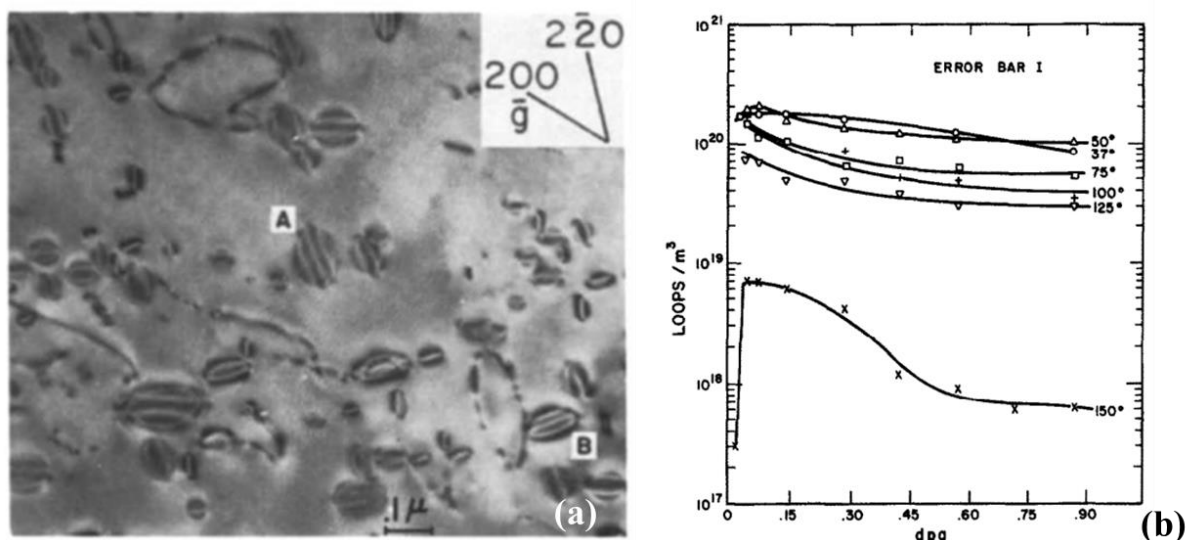


FIGURE A.90 – Boucles de dislocation créées dans l'aluminium pur irradié aux électrons. (a) Image champ clair de boucles fautées créées après irradiation à 125°C et 0,1 dpa (d'après [3]). (b) Evolution de la densité globale des boucles en fonction de la dose et de la température d'irradiation (d'après [3]).

A la lecture des différents articles, il semblerait qu'il puisse y avoir une coexistence des boucles lacunaires et interstitielles, simples et fautées dans l'Al pur irradié aux électrons d'énergie 1 MeV. Qu'en est-il dans le cas de l'irradiation aux électrons de 200 keV de l'Al pur à température ambiante et flux constant. Une méthode basée sur la connaissance de plusieurs critères liés aux conditions de diffraction et aux caractéristiques propres à la boucle de dislocation permet d'obtenir sa nature. Mazey et al. [8] décrivent cette dernière dans leur article consacré à l'irradiation d'aluminium pur par des particules alpha d'énergie 38 MeV. Grâce à cette méthode, non seulement la nature de la boucle mais également son plan d'habitat et son vecteur de Burgers sont déterminés. La méthode est présentée, plus en détails, dans le paragraphe A.4. consacré à la détermination de la nature des boucles de dislocation dans l'aluminium pur irradié aux électrons d'énergie 200 keV.

A.2. Conditions d'irradiation

L'irradiation aux électrons d'une lame d'Al pur a été réalisée en utilisant le Microscope Electronique en Transmission JEOL 2100. La haute tension appliquée est de 200 kV. L'irradiation s'est effectuée à température ambiante et flux constant.

Selon la loi de conservation du moment dans le cas relativiste, l'énergie de transfert maximale T de l'électron d'énergie 200 keV à l'atome choqué est de 19,5 eV. Celle-ci est supérieure à l'énergie seuil de déplacement de l'atome d'Al de 16 eV [9,10]. L'électron éjecte donc un atome d'Al de son site cristallin ce qui crée une paire de Frenkel. Cette énergie est cependant insuffisante pour permettre à l'atome choqué de déplacer d'autres atomes. Après 15 min d'irradiation, les premières boucles de dislocation apparaissent. La Figure A.91 présente l'image en champ clair d'un grain irradié aux électrons de 200 keV présentant des boucles de dislocation bien définies.

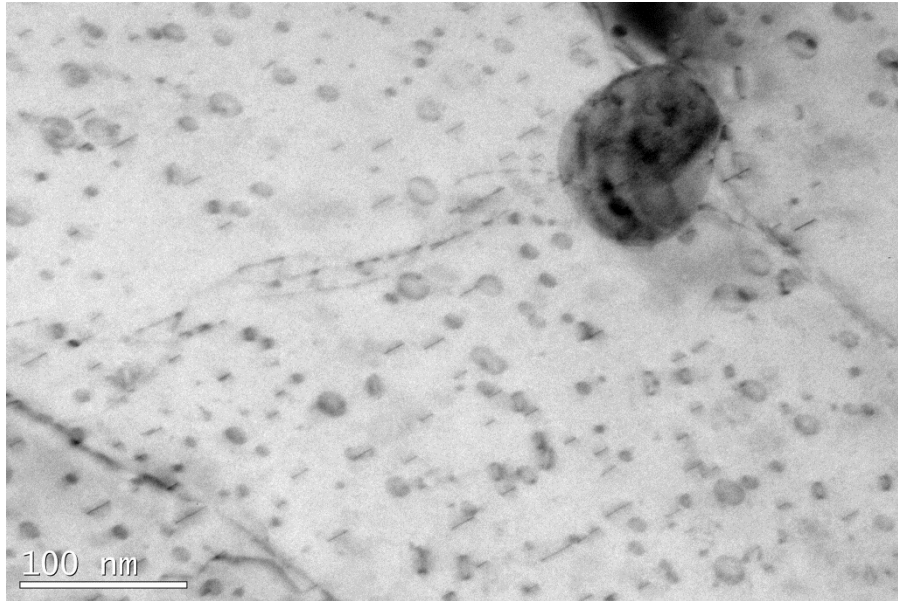


FIGURE A.91 – Aluminium pur irradié aux électrons (200 keV) présentant des boucles de dislocation orientées parallèlement et perpendiculairement au faisceau d'électrons après quelques heures d'irradiation.

A.3. Densité et taille des boucles

La taille des boucles a été mesurée sur plusieurs grains après 30 heures d'irradiation aux électrons d'énergie 200 keV (Figure A.93.a). Les résultats sont présentés sur l'histogramme de la Figure A.92.

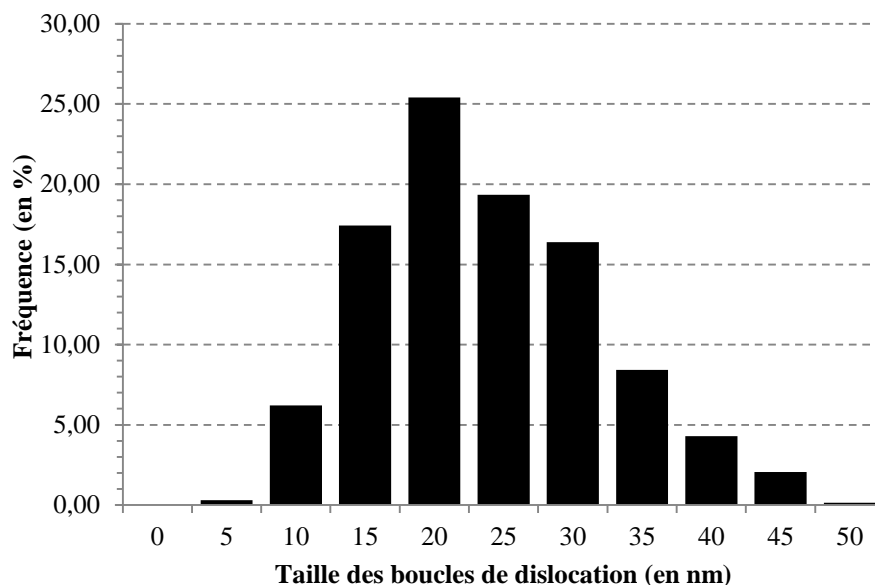


FIGURE A.92 - Distribution de taille de boucles de dislocation créées dans l'aluminium pur irradié aux électrons d'énergie 200 keV (mesure sur 677 boucles).

La taille des boucles de dislocation atteint en moyenne 20 nm. Cette valeur est en accord avec celle trouvée dans la littérature [1] après une irradiation aux électrons « en temps long ». La densité des boucles a été calculée sur une épaisseur de 160 ± 10 nm. Cette dernière vaut $(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{21}$ boucles. m^{-3} ce qui est en accord avec la littérature [1].

A.4. Identification de la nature des boucles

L'identification de la nature des boucles de dislocation se fait en orientant le grain selon des conditions de diffraction bien choisies. Il est alors nécessaire de connaître un certain nombre de paramètres pour identifier la nature de la boucle comme son plan d'habitat, le signe du vecteur de diffraction \vec{g} , celui du vecteur de Bragg \vec{s} et le contraste de la boucle en fonction de ces paramètres.

Dans un premier temps, le grain irradié observé sur l'image en champ clair de la Figure A.93.a, a été orienté suivant différents axes de zone. En comparant le contraste des boucles pour chaque orientation, il s'avère que l'axe de zone [110] convient tout à fait à l'étude de la nature des boucles. En effet, à première vue, le plan d'habitat des boucles semble dirigé quasi parallèlement au faisceau permettant ainsi une meilleure observation de leur contraste. Le cliché de diffraction du grain suivant l'orientation [110] est présenté sur la Figure A.93.b. Dans la suite de cette étude nous nous intéresserons à la nature de la boucle entourée en rouge sur la Figure A.93.a.

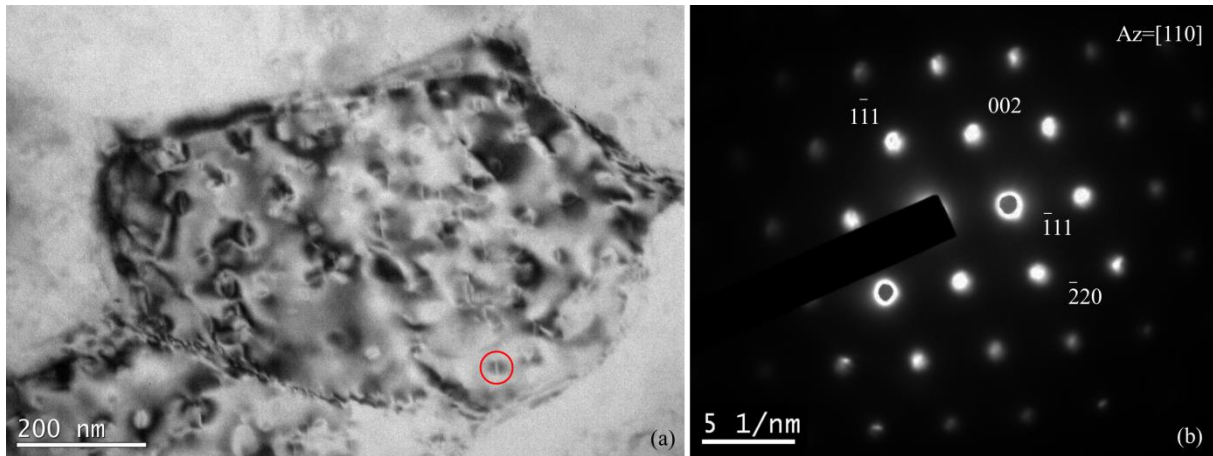


FIGURE A.93 – Observation des boucles suivant l'axe de zone [110]. (a) Image en champ clair du grain étudié. (b) Cliché de diffraction correspondant à l'axe de zone [110].

Un des premiers paramètres à connaître pour identifier la nature de la boucle est le signe du vecteur \vec{g} choisi pour l'étude. Dans le cas de la boucle entourée en rouge, le vecteur $\vec{g} = 2\bar{2}0$ a été choisi. Le signe de ce vecteur dépend du signe du produit scalaire $\vec{g} \cdot \vec{n}$ avec \vec{n} vecteur normal au plan d'habitat de la boucle. Pour connaître le sens du vecteur \vec{n} , il est alors nécessaire d'identifier le plan d'habitat de la boucle. Ce dernier peut être déterminé à l'aide de la projection stéréographique du grain observé suivant le vecteur \vec{g} donné. La projection stéréographique correspondant à l'orientation suivant $\vec{g} = 2\bar{2}0$ est présentée sur la Figure A.94. D'après la littérature, les boucles de dislocation se situeraient le long des plans $\{111\}$ au sein de l'aluminium pur. Lorsque l'on observe l'orientation de la boucle ainsi que la forme de son contraste (lobes étalés entourant la boucle très fine), le plan $(\bar{1}, \bar{1}, 1)$ semble convenir pour contenir la boucle. On applique alors la convention $\vec{B} \cdot \vec{n} > 0$ avec \vec{B} vecteur dirigé dans le sens inverse du faisceau d'électrons. Une fois \vec{n} établi, on peut en déduire le signe de \vec{g} : positif lorsque $\vec{g} \cdot \vec{n} > 0$ et négatif pour $\vec{g} \cdot \vec{n} < 0$. Le vecteur \vec{g} choisi est ici positif.

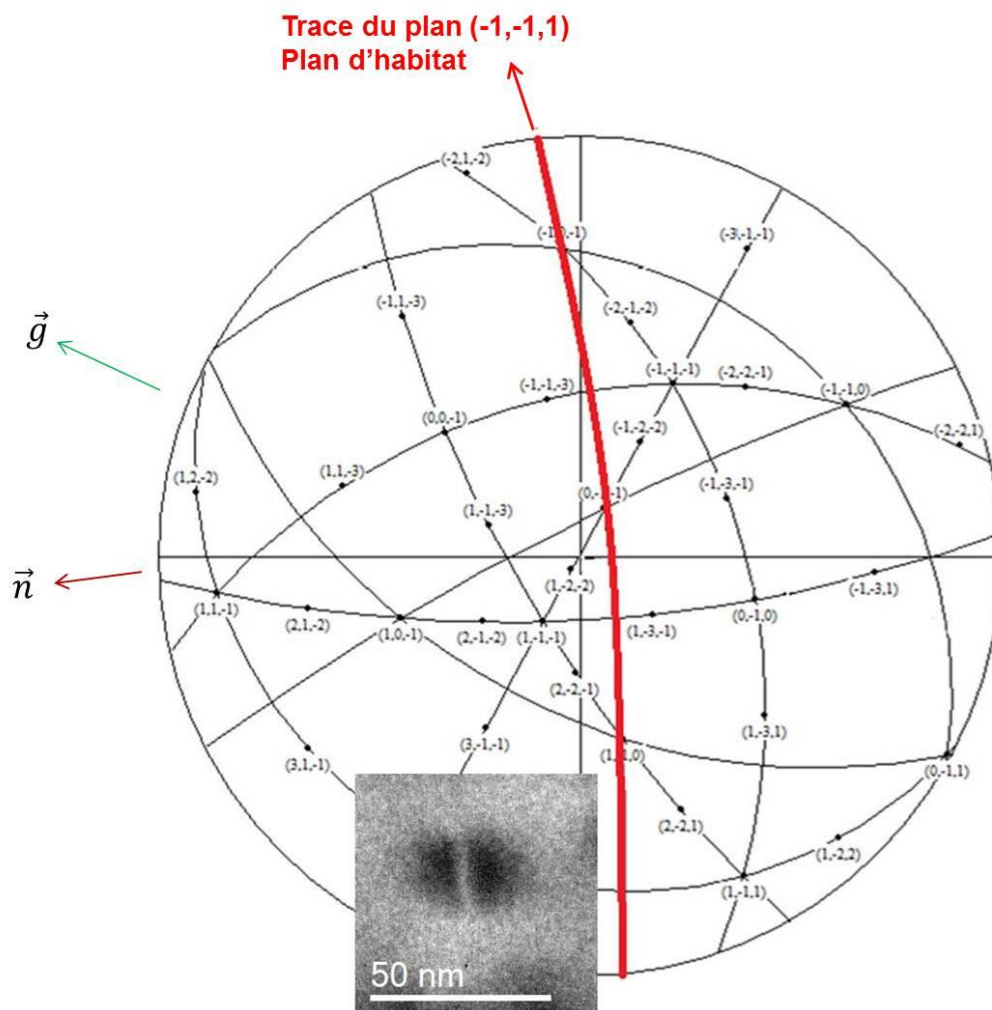


FIGURE A.94 - Projection stéréographique du grain observé suivant $\vec{g} = \bar{2}20$.

Une fois que le signe du vecteur \vec{g} est connu, il suffit tout d'abord d'identifier le type de contraste, interne ou externe, de la boucle observée selon le signe de \vec{s} . Sur la Figure A.95.b, la boucle semble apparaître plus grande que ce qu'elle devrait être réellement, le contraste est alors dit externe. Sur la Figure A.95.d, la boucle semble apparaître plus petite que ce qu'elle devrait être réellement, le contraste est alors dit interne. Il suffit ensuite de déterminer le signe du vecteur de Bragg \vec{s} qui peut être défini grâce aux lignes de Kikuchi. Pour cela, on se place dans les conditions du vecteur \vec{g} choisi précédemment et en décondensant le faisceau, on laisse apparaître les lignes de Kikuchi. Le vecteur de Bragg est négatif lorsque le point du réseau réciproque associé au vecteur \vec{g} se situe à l'extérieur de la sphère d'Ewald (ligne de Kikuchi entre le point du transmis et le point du réseau diffracté) [8,11]. C'est le cas de la Figure A.95.a. Il est alors positif lorsque le point du réseau réciproque se situe à l'intérieur de la sphère d'Ewald (ligne de Kikuchi à l'extérieur du point du réseau diffracté). C'est le cas de la Figure A.95.c.

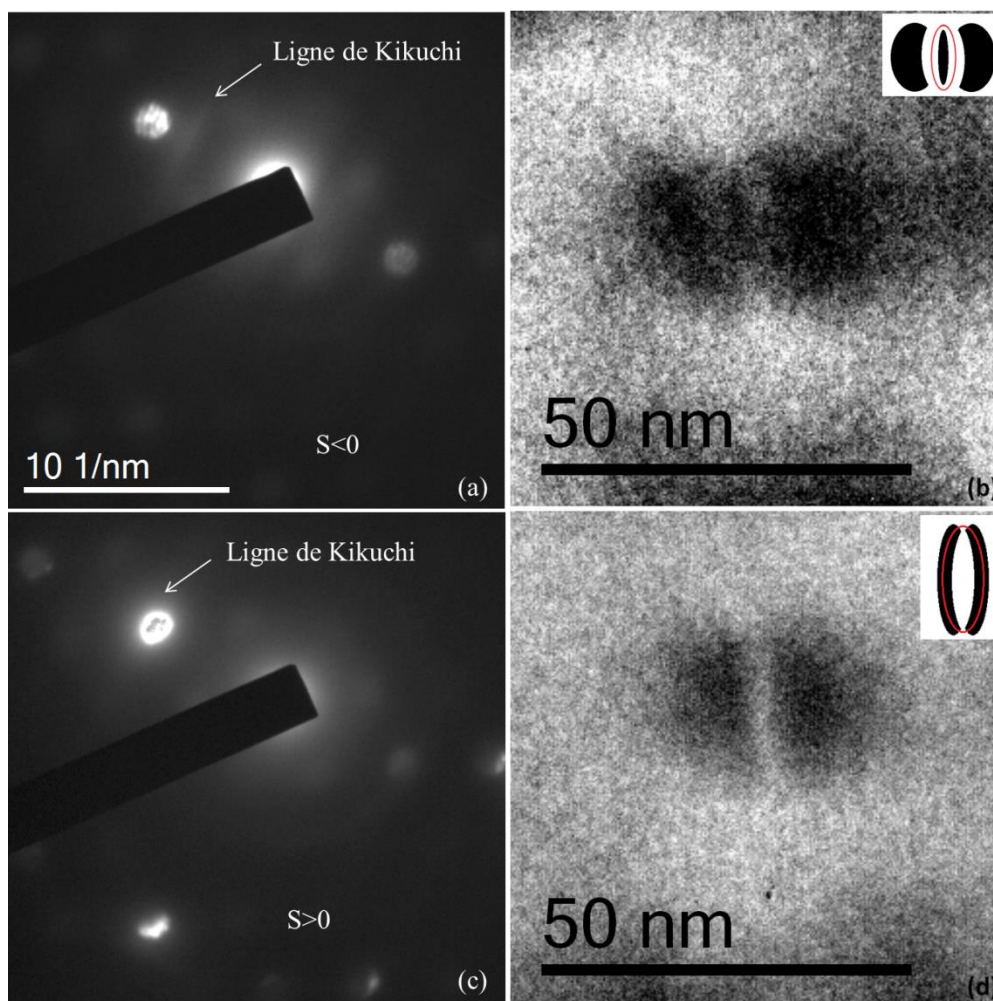


FIGURE A.95 – Etude du contraste des boucles de dislocation en fonction des conditions de diffraction. (a) Cliché de diffraction correspondant au vecteur $\vec{g} = 2\bar{2}0$ avec $s < 0$. (b) Boucle associée au cliché (a) observée suivant le contraste externe. (c) Cliché de diffraction correspondant au vecteur $\vec{g} = 2\bar{2}0$ avec $s > 0$. (d) Boucle associée au cliché (c) observée suivant le contraste interne.

A partir de toutes ces informations (le signe de \vec{g} , de \vec{s} , le type de contraste) et grâce au Tableau A.25 applicable seulement dans le cas où $\vec{g} \cdot \vec{n} > 0$, on en déduit que la boucle étudiée est de type **lacunaire**. La littérature nous mentionne que les boucles de Frank prismatiques peuvent effectivement bien être de type lacunaire [3,7]. Il s'agirait donc certainement ici de ce type de boucle.

TABLEAU A.25 - Nature de la boucle suivant les signes des vecteurs \vec{s} , \vec{g} et de son contraste ($\vec{g} \cdot \vec{n} > 0$).

Vecteur s	Vecteur g	Contraste des boucles	
$\ \vec{s}\ > 0$	$+\ \vec{g}\ $	Interne	Externe
	$-\ \vec{g}\ $	Externe	Interne
$\ \vec{s}\ < 0$	$+\ \vec{g}\ $	Externe	Interne
	$-\ \vec{g}\ $	Interne	Externe
		Lacunaire	Interstitielle

Il est également possible d'avoir accès au vecteur de Burgers \vec{b} de la boucle étudiée. Il répond à l'équation $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ lorsque, pour un vecteur \vec{g} donné, la boucle est éteinte et $\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ lorsque la boucle est observable. On se place suivant différents vecteurs de diffraction puis on observe dans quelles conditions la boucle est éteinte ou non. Les micrographies associées aux différents clichés de diffraction sont présentées sur la Figure A.96. Il suffit alors de comparer ces micrographies et de repérer les extinctions de boucles. On se concentre toujours sur la boucle entourée en rouge sur la Figure A.96. On remarque que cette dernière est observable pour $\vec{g} = 2\bar{2}0$ et $\vec{g} = 1\bar{1}1$ mais semble éteinte pour $\vec{g} = 002$.

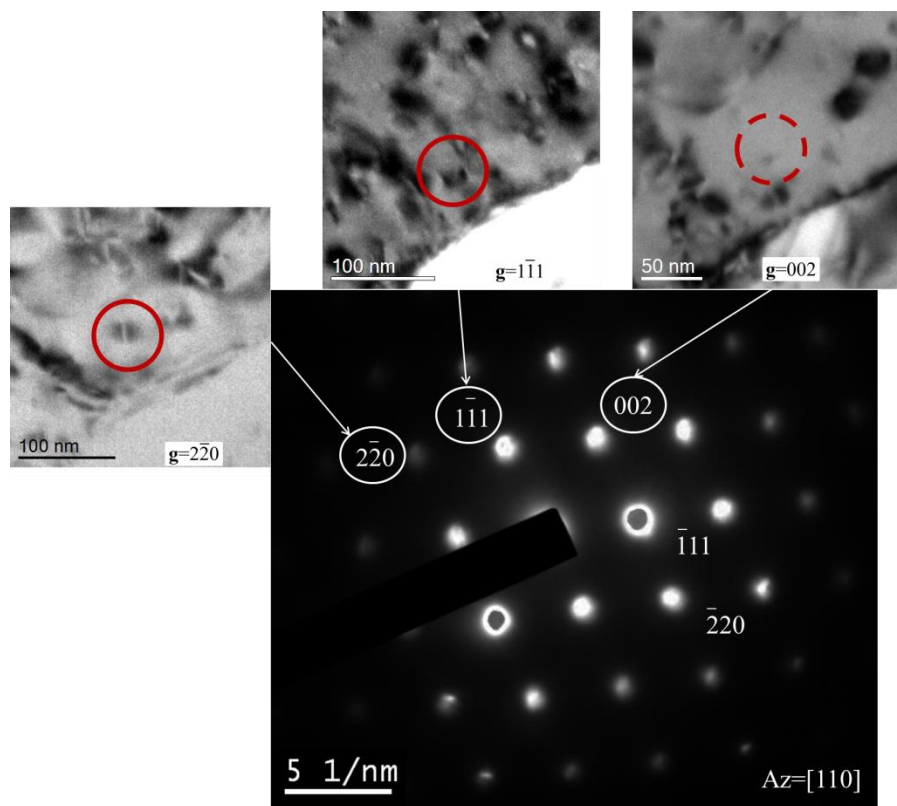


FIGURE A.96 - Contraste d'une boucle de dislocation en fonction des différents vecteurs de diffraction appartenant à l'axe de zone [011].

En considérant le vecteur \vec{b} de coordonnées (x,y,z), on obtient les équations suivantes :

$$\begin{cases} 2.x - 2.y + 0.z \neq 0 \\ 1.x - 1.y + 1.z \neq 0 \\ 0.x + 0.y + 2.z = 0 \end{cases}$$

Les vecteurs de burgers répondant aux équations ci-dessus sont $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle \bar{1}10 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle \bar{1}00 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 0\bar{1}0 \rangle$. Cependant, les vecteurs de Burgers de type $\langle 100 \rangle$ ne sont pas permis en raison de

l'énergie importante qu'ils requièrent et on peut donc raisonnablement penser que le vecteur de Burgers est $\frac{a}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ou son opposé $\frac{a}{2}\langle \bar{1}10 \rangle$.

A.5. Coexistence des boucles lacunaires et interstitielles

La littérature mentionne une possible coexistence de boucles lacunaires et interstitielles dans l'aluminium pur irradié [3]. Afin de constater un tel phénomène, nous avons étudié le grain présenté sur la Figure A.97 en nous plaçant dans des conditions de diffraction précises avec un écart à la loi de Bragg $s > 0$.

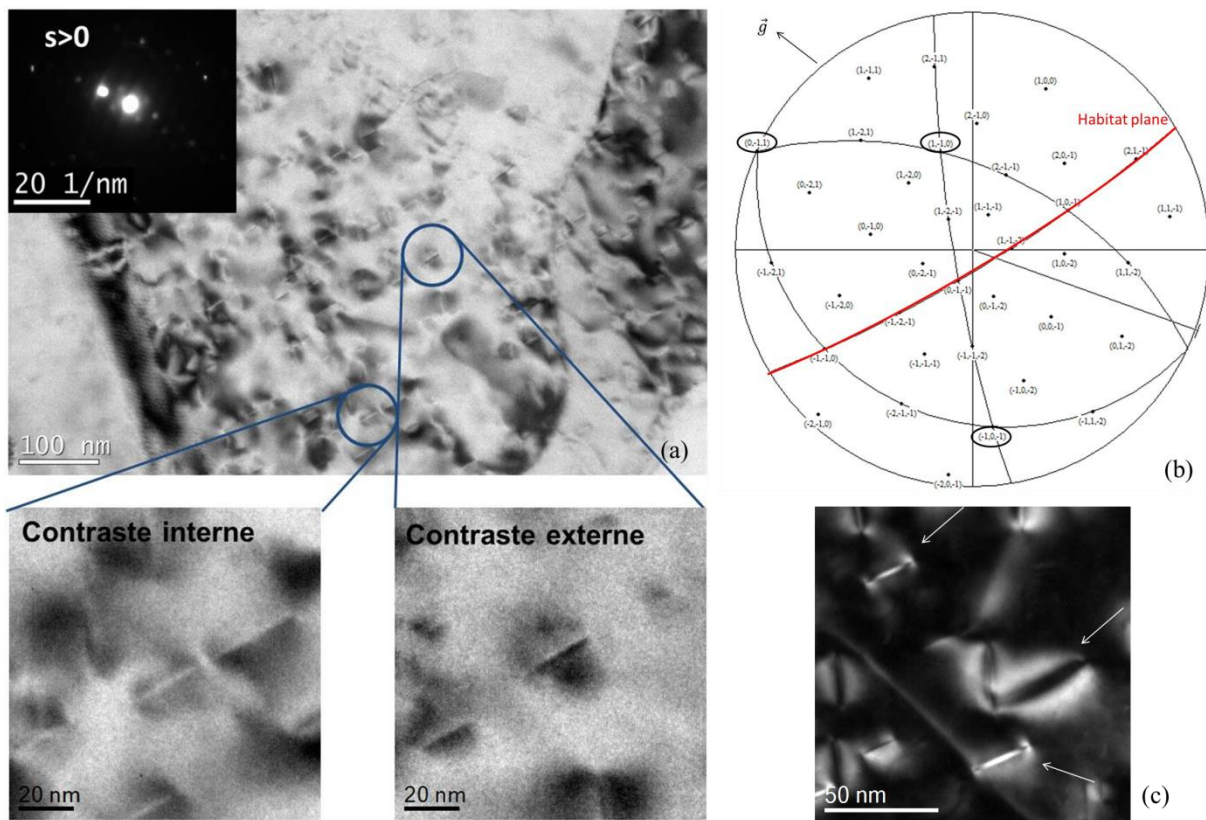


FIGURE A.97 – Coexistence des boucles lacunaires et interstitielles. (a) Image en champ clair du grain orienté suivant $\vec{g} = 2\bar{2}0$ avec $s > 0$. (b) Projection stéréographique du grain observé. (c) Image en champ sombre de ce même grain.

Dans ces conditions de diffraction, les boucles appartiennent au même plan d'habitat désigné sur la projection stéréographique de la Figure A.97.b. L'orientation des vecteurs de Burgers de type $[110]$ possibles est très proche de celle du vecteur de diffraction \vec{g} . En tenant compte de toutes ces informations, on peut écrire que ces boucles présentent deux types de contraste différents. Ceci est d'autant plus visible sur l'image en champ sombre de la Figure A.97.c. Elles sont donc de nature différente.

En résumé, l'étude de la création de boucles de dislocation dans l'aluminium pur irradié aux électrons met en évidence la coexistence des boucles lacunaires et interstitielles.

A.6. Références bibliographiques

- [1] A. Wolfenden, "The effects of different microstructures on the formation of dislocation loops in aluminium during electron irradiation," *Micron* 1969, vol. 3, no. 1, pp. 51–61, 1971.
- [2] A. Wolfenden, "Damage in aluminum by 200 kv electrons," *J. Nucl. Mater.*, vol. 38, no. 1, pp. 114–115, Jan. 1971.
- [3] W. Yang, R. Dodd, and G. Kulcinski, "Electron irradiation damage in high purity aluminum," *J. Nucl. Mater.*, vol. 64, no. 1–2, pp. 157–166, Jan. 1977.
- [4] N. H. Packan, "Fluence and flux dependence of void formation in pure aluminum," *J. Nucl. Mater.*, vol. 40, no. 1, pp. 1–16, Jul. 1971.
- [5] S. Jitsukawa and K. Hojou, "Effect of temperature and flux change on the behavior of radiation induced dislocation loops in pure aluminum," *J. Nucl. Mater.*, vol. 212–215, Part 1, pp. 221–225, Sep. 1994.
- [6] J. H. Chen, P. Rao, and P. S. Ho, "Growth kinetics and orientation dependence of dislocation loop, in electron irradiated aluminum," *Radiat. Eff.*, vol. 18, no. 3–4, pp. 157–166, Jan. 1973.
- [7] K. Shiraishi, A. Hishinuma, Y. Katano, and T. Taoka, "Electron Irradiation Damage in Aluminium in a High Voltage Electron Microscope," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 32, no. 4, pp. 964–971, 1972.
- [8] D. J. Mazey, R. S. Barnes, and A. Howie, "On interstitial dislocation loops in aluminium bombarded with alpha-particles," *Philos. Mag.*, vol. 7, no. 83, pp. 1861–1870, Nov. 1962.
- [9] H. H. Neely and W. Bauer, "Electron-Irradiation Damage-Rate Measurements in Aluminum," *Phys. Rev.*, vol. 149, no. 2, pp. 535–539, Sep. 1966.
- [10] P. Jung, "Average atomic-displacement energies of cubic metals," *Phys Rev B*, vol. 23, no. 2, pp. 664–670, Jan. 1981.
- [11] J. Ribis, "Approche expérimentale et modélisation micromécanique du comportement en fluage des alliages de zirconium irradiés," 2008.

Annexe B.

Calcul de la fraction volumique de précipités par analyse DNPA

Cette annexe détaille les différents calculs permettant de déterminer la fraction volumique de précipités à la suite d'analyses en DNPA. Ces calculs ont été effectués pour différentes stœchiométries de nano-phases β'' .

Différentes étapes du calcul :

La fraction volumique de précipités déterminée en DNPA s'obtient à partir de différents paramètres comme l'intensité intégrée Q_0 et le facteur de contraste $(\Delta\rho)^2$. L'équation reliant ces paramètres s'écrit [1,2] :

$$Q_0 = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 f_v (1 - f_v) \quad \text{B.31}$$

Le facteur de contraste se calcule suivant l'équation :

$$(\Delta\rho)^2 = (\rho_{ppté} - \rho_{Al})^2 \quad \text{B.32}$$

avec $\rho_{ppté}$ la densité de facteur de diffusion liée au précipité et ρ_{Al} la densité de facteur de diffusion liée à la matrice. La première densité s'exprime de la manière suivante :

$$\rho_{ppté} = \frac{1}{V_{atomique}} \sum_i x_i b_i \quad \text{B.33}$$

Avec x_i la fraction atomique des éléments, b_i les longueurs de diffusion des composés constituant le précipité et $V_{atomique}$ le volume atomique moyen. On considère ici le volume atomique moyen de l'aluminium pour la matrice et les précipités puisque dans l'aluminium les effets élastiques sont faibles et les volumes des petits et gros atomes se compensent. On peut tout d'abord estimer ρ_{Al} de la matrice à partir du $V_{atomique}$ de $16,6 \text{ \AA}^3$ et de $b_{Al} = 3,449.10^{-13} \text{ cm}$ ($x_{Al}=1$ dans la matrice) [3]. La densité de

facteur de diffusion de la matrice vaut $2,08.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Appliquons ces formules aux nano-phases β'' pour différentes stœchiométries. Le facteur de contraste associé à la phase β'' de stœchiométrie Mg_5Si_6 s'écrit :

$$\rho_{\text{Mg}_5\text{Si}_6} = \frac{1}{V_{\text{atomique Al}}} (0,45b_{\text{Mg}} + 0,55b_{\text{Si}}) \quad \text{B.34}$$

Les longueurs de diffusion des différents éléments valent $b_{\text{Mg}} = 5,375.10^{-13} \text{ cm}$ et $b_{\text{Si}} = 4,149.10^{-13} \text{ cm}$ [3]. La densité de facteur de diffusion $\rho_{\text{Mg}_5\text{Si}_6}$ vaut dans ce cas $2,83.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. On en déduit le facteur de contraste. Ce dernier vaut $5,65.10^{-13} \text{ \AA}^{-4}$.

Après traitement des données de DNPA, une valeur proportionnelle au facteur de contraste et à la fraction volumique est obtenue. Cette valeur vaut $2,3.10^{-15} \text{ \AA}^{-4}$. On en déduit la fraction volumique de phases β'' - Mg_5Si_6 d'après l'équation :

$$f_v = \frac{2,3.10^{-15}}{(\Delta\rho)^2} \quad \text{B.35}$$

La fraction volumique vaut alors 0,0041 soit **0,41%**.

Fraction volumique de différentes nano-phases :

Le Tableau B.26 répertorie les valeurs de facteur de contraste et fraction volumique de différentes stœchiométries des phases β'' .

TABLEAU B.26 – Tableau récapitulatif des différentes valeurs de facteur de contraste et fraction volumique pour différentes stœchiométries de phases β'' .

Stœchiométrie	$\rho_{\text{Mg}_x\text{Si}_y\text{Al}_z\text{Cu}_t} (\text{ \AA}^{-2})$	$(\Delta\rho)^2 (\text{ \AA}^{-4})$	$f_v (\%)$
β'' - $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$	$2,75.10^{-6}$	$4,55.10^{-13}$	0,51
$\text{Mg}_{4,8}\text{Si}_{2,8}\text{Al}_8\text{Cu}_{0,6}$ ¹⁰ (stœchiométrie proposée après analyse SAT)	$2,6.10^{-6}$	$2,74.10^{-13}$	0,84

¹⁰ $b_{\text{Cu}} = 7,778.10^{-13} \text{ cm}$

Références bibliographiques:

- [1] F. De Geuser and A. Deschamps, "Precipitate characterization in metallic systems by small-angle X-ray or neutron scattering," *Use Large Scale Facil. Res. Metall. Util. Gd. Instrum. Pour Rech. En Métallurgie*, vol. 13, no. 3, pp. 246–256, Apr. 2012.
- [2] D. Maisonnète, "Influences mécaniques et métallurgiques de procédés haute température sur un alliage d'aluminium 6061-T6," 2010.
- [3] V. Sears, "Neutron scattering lengths and cross sections," *Neutron News*, vol. 3, pp. 26–37, 1992.

Annexe C.

Complément d'informations sur les analyses SAT

Cette annexe détaille les différents paramètres utilisés lors du traitement des données SAT des pointes relatives au matériau non irradié puis au matériau irradié aux ions. Il développe également une méthode pour obtenir la composition de la matrice.

C1. Paramètres utilisés dans la reconstruction des données

Matériau non irradié

La pointe présentée dans le chapitre 4 section 4.1.4 a été analysée dans la sonde LEAP 4000XHR (efficacité de détection de 42%) du CEA/SEMI en mode laser à la température de 40K. La reconstruction 3D de la pointe a été réalisée grâce au logiciel IVAS. Le volume initial de la pointe est de 3,3 millions d'ions. Le facteur k et le facteur de compression utilisés pour la reconstruction de la pointe valent respectivement 4,4 et 1,4. Ils ont été choisis à partir de l'identification du pôle $\langle 200 \rangle$ afin d'obtenir les bonnes distances inter-planaires.

Les compositions atomiques moyennes des précipités sont déterminées à partir de la commande « cluster count distribution » sur IVAS. Les paramètres de détection utilisés sont : $d_{\max} = 0,6$, $N_{\min} = 50$, $d_{\text{er}} = 0,6$. Plusieurs valeurs de paramètres d_{\max} ont été testées dont 0,5 et 0,55. Le choix de la valeur 0,6 s'est fait suivant la courbe « cluster count » = $f(d_{\max})$ et l'aspect de l'aiguille. En effet, pour une valeur inférieure, les aiguilles présentaient des trous.

Matériau irradié aux ions (165 dpa)

La pointe présentée dans le chapitre 4 section 4.3.2.3 a été analysée dans la sonde LEAP 3000XHR (efficacité de détection de 37%) de l'IM2NP en mode laser et à une température de 40K. Le volume initial est de 10,7 millions d'ions. Le facteur k et le facteur de compression utilisés pour la reconstruction de la pointe valent respectivement 4,55 et 1,6. Ils ont été choisis à partir de l'identification du pôle $\langle 220 \rangle$ afin d'obtenir les bonnes distances inter-planaires.

Les paramètres de détection utilisés pour la détermination de la composition atomique sont : $d_{\max} = 0,6$, $N_{\min} = 20$, $d_{\text{er}} = 0,6$ (mêmes paramètres utilisés dans [1]).

C2. Méthode pour obtenir la composition de la matrice

On estime la composition de la matrice en utilisant la méthode décrite dans l'article de De Geuser et al. [2]. Cette méthode se base sur la distribution d'atomes isolés. En effet, un atome B est dit isolé s'il n'est pas au voisinage d'un autre atome B à l'intérieur d'une sphère de rayon d . La fonction « create a nearest neighbor distribution » dans IVAS permet d'obtenir cette distribution. Pour plus de détails sur les calculs, le lecteur pourra se référer à l'article de De Geuser et al. [2]. La courbe présentée sur la Figure C.98 représente la probabilité pour un atome d'être isolé en fonction du nombre moyen d'atomes de Mg, Si, Cu et Cr dans la sphère de rayon d . La pente de la partie linéaire de la courbe correspondant à la contribution de la matrice donne une information sur la quantité d'atomes Mg, Si, Cr et Cu présents dans la matrice. Il suffit, en effet, de multiplier la valeur de la pente par le pourcentage atomique de l'élément dans le volume analysé. Les pourcentages atomiques de chaque élément dans le volume total et celui de chaque élément dans la matrice sont présentés dans le Tableau C.27.

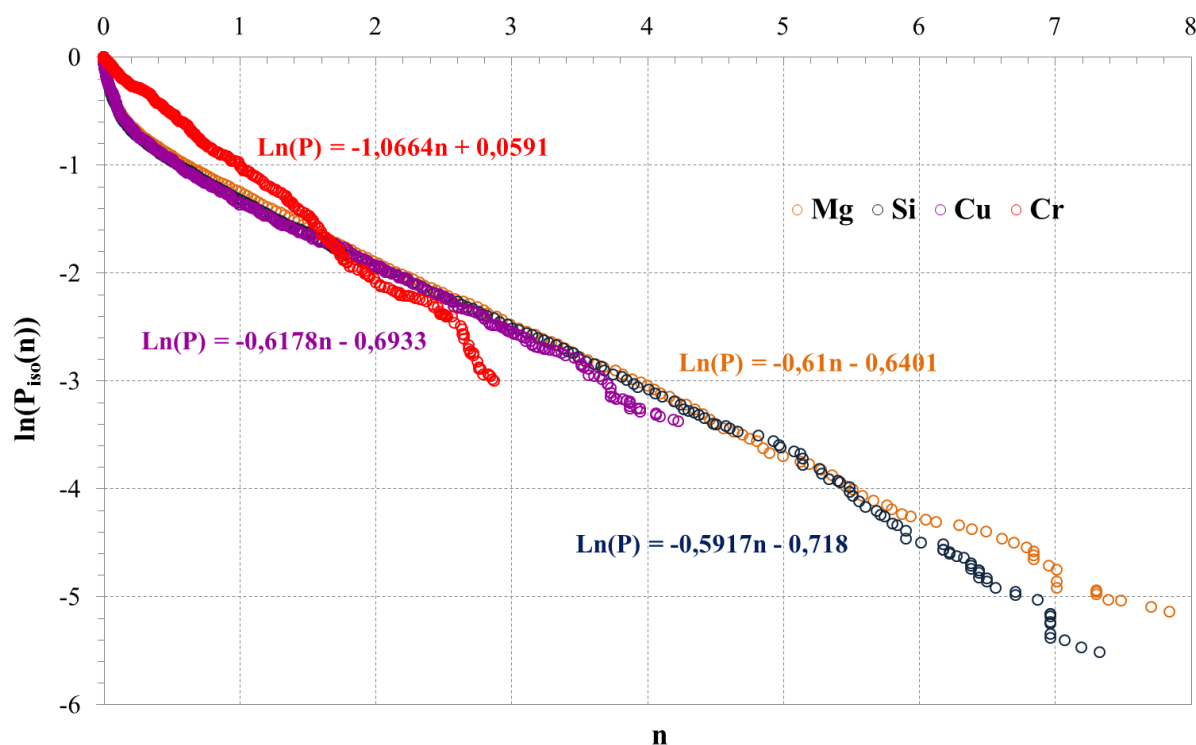


FIGURE C.98 – Courbes représentant la probabilité pour un atome d'être isolé en fonction du nombre moyen d'atomes de Mg, Si, Cu et Cr dans la sphère de rayon d .

TABLEAU C.27 – Pourcentages atomiques de chaque élément dans le volume total analysé et dans la matrice.

	at% dans le volume analysé	at% estimé dans la matrice
Mg	0,74	0,45
Si	0,43	0,25
Cu	0,10	0,06
Cr	0,05	0,05

La première colonne de ce tableau nous indique qu'une partie des éléments a été perdue. Ceci peut être dû aux conditions d'analyse (température, mode laser...), mais peut également être lié au prélèvement de la pointe dans le matériau. N'oublions pas que des précipités grossiers Mg_2Si prennent une partie du Mg et du Si. Par ailleurs, il reste du Mg et du Si dans la matrice ce qui est dû au fait que l'alliage est légèrement sous revenu.

Grâce à la composition de la matrice, on a accès à la quantité de solutés présents dans les précipités. On peut ainsi obtenir un ratio Mg/Si global dans les précipités (sans distinction de plusieurs éventuelles familles de précipités). Celui-ci est de 1,6. Cette valeur est cohérente avec les rapports déterminés par la méthode « cluster analysis ». On remarque que ce rapport suit celui de la matrice ($\text{Mg}/\text{Si}_{(\text{matrice})} = 1,8$). Le précipité ne comprend ni excès de Mg ni excès de Si par rapport à la matrice.

Références bibliographiques:

- [1] T. Mitsuda, I. Kobayashi, S. Kosugi, N. Fujita, Y. Saitoh, F. Hori, S. Semboshi, Y. Kaneno, K. Nishida, N. Soneda, and A. Iwase, "Hardening of Al–Cu–Mg alloy by energetic ion irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 408, no. 2, pp. 201–204, Jan. 2011.
- [2] F. De Geuser and W. Lefebvre, "Determination of matrix composition based on solute-solute nearest-neighbor distances in atom probe tomography," *Microsc. Res. Tech.*, vol. 74, pp. 257–263, 2011.

Annexe D.

Communications scientifiques

Liste des publications apparues et à soumettre :

- C. Flament, J. Ribis, J. Garnier, T. Vandenberghe, J. Henry, A. Deschamps, “Electron irradiation-enhanced core/shell organization of Al(Cr,Fe,Mn)Si dispersoids in Al-Mg-Si alloys”, *Philosophical Magazine*, 95 (2015) 906-917.
- C. Flament, J. Ribis, J. Garnier, A. Gentils, O. Kaitasov, C. Baumier, F. Leprêtre, Y. Serruys, A. Deschamps, “Stability of β'' -nano-phases in the 6061-T6 aluminium alloy under ion irradiation”, to be submitted in *Acta Materialia*.
- C. Flament, J. Ribis, J. Garnier, A. Gentils, O. Kaitasov, C. Baumier, A. Deschamps, “In-situ study of clusters precipitation and growth in Al-Mg-Si alloys under ion irradiation”, to be submitted in *Philosophical Magazine Letter*.
- C. Flament, J. Ribis, J. Garnier, A. Deschamps, “Stability of β'' -nanophases following neutron irradiation in the 6061-T6 aluminium alloy”, to be submitted.
- J. Ribis, P. Donnadieu, C. Flament, J. Garnier, F. Leprêtre, Y. Serruys, A. Deschamps, “Radiation induced cavities in aluminium alloys imaged by *in line* electron holography”, submitted in *Philosophical Magazine*.

Liste des communications orales :

- Colloque 3M, INSTN Saclay (France), Etudes évolutions microstructurales de l’alliage d’aluminium 6061-T6 sous irradiation, juin 2013.
- EUROMAT, Séville (Espagne), Study of microstructural evolutions of the 6061-T6 aluminium alloy under irradiation, septembre 2013.
- EMIR Users days, Orsay (France), Study of microstructural evolutions of the 6061-T6 aluminium alloy under irradiation, octobre 2013.
- Séminaire au CSNSM Orsay (France), Stability of core/shell organized Al(Cr,Fe,Mn)Si dispersoids under irradiation, mai 2014.

- MRS Spring Meeting and Exhibit, San Francisco (USA), Stability of core/shell organized Al(Cr,Fe,Mn)Si dispersoids under electron and ion irradiation, avril 2015.
- Séminaire au CEA Saclay/DEN/DMN/SRMP, Etude des évolutions microstructurales de l'alliage d'aluminium 6061-T6 sous irradiation, avril 2015.

Etude des évolutions microstructurales sous irradiation de l'alliage d'aluminium 6061-T6

Résumé : L'alliage d'aluminium 6061-T6 a été choisi comme matériau de structure du casier et du caisson du cœur de réacteur Jules Horowitz (RJH). Transparent aux neutrons, il doit ses bonnes propriétés mécaniques à la précipitation de fines aiguilles nanométriques appelées β'' contenant Mg et Si et à la présence de dispersoïdes Al(Cr,Fe,Mn)Si jouant un rôle important dans la résistance à la recristallisation. Le caisson et le casier seront soumis à de forts flux neutroniques à une température avoisinant les 50°C. L'objectif de cette thèse est d'étudier les évolutions microstructurales de l'alliage sous irradiation et plus particulièrement la stabilité des précipités. Pour cela, des études analytiques par irradiations in-situ et ex-situ aux électrons et aux ions à température ambiante et forte dose ont été réalisées ainsi qu'une étude du comportement des précipités sous irradiations aux neutrons à faible dose. La caractérisation fine des précipités par Microscopie Electronique en Transmission a montré que les dispersoïdes sont stables sous irradiation, cependant ils présentent une structure cœur/coquille avec un cœur riche en (Fe, Mn) et une coquille riche en Cr qui s'accroît sous irradiation par accélération de la diffusion. En revanche, les nano-phases type β'' sont déstabilisées par l'irradiation. Elles sont dissoutes par irradiation aux ions au profit de l'apparition d'amas riches en Mg, Si, Al, Cu et Cr participant à l'augmentation du durcissement de l'alliage, tandis qu'elles tendent à se transformer en précipités cubiques sous irradiation aux neutrons.

Mots clés : alliage d'aluminium 6061-T6 ; dispersoïdes ; nano-phases β'' ; irradiation aux ions, électrons et neutrons, microscopie électronique en transmission, caisson.

Study of microstructural evolutions of the 6061-T6 aluminium alloy under irradiation

Abstract : The 6061-T6 Aluminium alloy, whose microstructure contains Al(Fe,Mn,Cr)Si dispersoids and hardening needle-shaped β'' precipitates (Mg, Si), has been chosen as the structural material for the core vessel of the Material Testing Jules Horowitz Nuclear Reactor. Because it will be submitted to high neutron flux at a temperature around 50°C, it is necessary to study microstructural evolutions induced by irradiation and especially the stability of the second phase particles. In this work, an analytical study by *in-situ* and *ex-situ* electron and ion irradiations has been performed, as well as a study under neutron irradiation. The precipitate characterization by Transmission Electron Microscopy demonstrates that Al(Fe,Mn,Cr)Si dispersoids are driven under irradiation towards their equilibrium configuration, consisting of a core/shell structure, enhanced by irradiation, with a (Fe, Mn) enriched core surrounded by a Cr-enriched shell. In contrast, the (Mg,Si) β'' precipitates are destabilized by irradiation. They dissolve under ion irradiation in favor of a new precipitation of (Mg,Si,Cu,Cr,Al) rich clusters resulting in an increase of the alloy's hardness. β'' precipitates tend towards a transformation to cubic precipitates under neutron irradiation.

Keywords : 6061-T6 aluminium alloy ; dispersoids ; β'' nano-precipitates ; ion, electron and neutron irradiation ; transmission electron microscopy, vessel.